Untersuchungen über die Selbstkondensation des Crotonaldehyds

---

von

Helmut Waldmann

aus Halle an der Saale

1966

1966 № 120

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535725_0011

Untersuchungen
über die
Selbstkondensation des Crotonaldehyds

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
H e l m u t W a l d m a n n
aus Halle an der Saale

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. phil. E. W i r t h

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. B e s t m a n

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und für das stets große Interesse an der Durchführung der Arbeit, sowie für die vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen.

Herrn Diplomchemiker Rolf Hatz bin ich für die großzügige Förderung meiner gaschromatographischen Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Dozent Dr. Hans Albert Brune, Karlsruhe, danke ich sehr herzlich für seine Hilfe bei der Deutung der Kernresonanzspektren.

Herrn Dr. Helmut Egger, Wien, danke ich sehr herzlich für Aufnahme und Deutung der Massenspektren.

Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil
Einleitung..... 1
I Reaktives Verhalten des Crotonaldehyds
bei Kondensationsreaktionen..... 3
1. Aldolkondensationen
Polyenale - gemischte Aldolkondensationen..... 4
2. Additionsreaktionen - "dimerer u. trimerer
Crotonaldehyd" - Dihydrodro-p-tolylaldehyd..... 6
3. Dienreaktionen - Dihydro-o-tolylaldehyd..... 10
4. Polymerisationen - Harze der Selbstkondensation. 14
II Reproduzierbarkeit u. Reinheit..... 15
Trockmung an Kieselgel - cis/trans-Isomerie.... 18
III Crotonaldehyd und Aluminiumoxyd..... 19
1. Dihydro-o-tolylaldehyd..... 20
2. Oktatrienal..... 20
3. Wirkungsweise von Aluminiumoxyd..... 21
IV Tetramethoxyborate..... 22
Katalytische Eigenschaften - Hydrolyse..... 23
V Crotonaldehyd und Magnesiumtetramethoxyborat..... 24
1. Aufarbeitung und Umsatz - Molekulardestillation. 24
2. "Vorlaufaldehyd"..... 25
a) ß-Methoxybutanal..... 25
b) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexadien-(2.4)-al-(1)..... 25
c) Dihydro-o-tolylaldehyd..... 27
Hydrierung des Vorlaufs..... 27
3. Glykolmonoesterfraktion..... 28
a) Chromatographie - DC - GLC 29
b) Reindarstellung und Isomeriemöglichkeiten von
2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-
crotonat-(1)..... 30
c) Verseifung der Glykolmonoester..... 33
d) Bildungsweg des Hauptprodukts..... 34
e) Hydrogenolyse - cis/trans-Isomerie der Säure-
komponente..... 36
f) Glykoldiacetate - cis/trans-Isomerie der
1.3-Glykolkomponente..... 37
g) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-
crotonat-(1)-acetat-(3) - Reindarstellung -
Hydrierung und Hydrogenolyse..... 39

h) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)
Hydrierung - Acetylierung.....
i) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanon-(3)-ol-(1)-
butyrat.....
k) Acetonketale - "Ketal I und II"
Reindarstellung und Hydrolyse.....
4. Stereochemie der Aldehydkondensationen $Mg[B(OCH_3)_4]_2$.
a) Trennungen mit Golay-Säulen.....
b) gepackte Hochleistungstrennsäulen.....
c) Stereoisomerie der Glykolmonoester aus
n-Butanal und aus Acrolein.....
d) Stereoisomerie der Glykolmonoester aus Crotonaldehyd.
5. Reaktionsschema der Umsetzungen mit 2-[(α Methoxy)-
äthyl] -hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1).....
6. "Ketal I".....
Nachweis von 1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-
3-methylcyclohexen-(5).....
Dienmechanismus der Bildung von Dihydro-o-tolylaldehyd
VI Diensynthese von 1-Acetoxybutadien mit Methylcrotonat....
1. Zahl der Isomeren.....
2. Trennung der Diole.....
3. Strukturzuordnung.....
a) 1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methyl-
cyclohexen-(5).....
b) 1-(äq)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methyl-
cyclohexen-(5).....
VII Crotonaldehyd und Kaliumtetramethoxyborat.....
Experimentelles.....

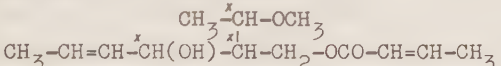
Herzlich danke ich Herrn Dr. A. Haag für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn H. Zankl für die Durchführung der Elementaranalysen und Frl.R. Schmidt für die Molekulargewichtsbestimmungen.

Zusammenfassung

Tetramethoxyborate entfalten bei Kondensationsreaktionen eine katalytische Wirksamkeit, deren Spezifität besondere Beachtung verdient und in ihnen eigenständige Katalysatoren erblicken läßt. Erst Magnesiumtetramethoxyborat hat das Katalysatorproblem für die "Aldehydtrimerisierung zu 1.3-Glykolmonoester" gelöst.

Auch gegenüber Crotonaldehyd mit seinen vielen Reaktionsmöglichkeiten zeigen diese Katalysatoren ihre Spezifität, obgleich hier die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit offenbar wird.

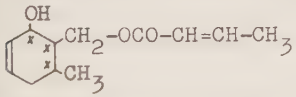
Als Hauptprodukt der Selbstkondensation von Crotonaldehyd mit Magnesiumtetramethoxyborat ist



2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-trans-crotonat-(1) vorzustellen, dessen Konstitution durch zahlreiche Abbaureaktionen und die Untersuchung der Stereochemie gesichert wird.

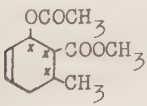
An seiner Entstehung beteiligen sich Methanoladdition an Crotonaldehyd zu ß-Methoxybutanal, Aldolkondensation dieses Aldehyds mit Crotonaldehyd und anschließende Tischtschenkoreaktion des Aldols mit Crotonaldehyd.

Außer ß-Methoxybutanal bilden 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexadien-(2.4)-al-(1), Dihydro-o-tolylaldehyd und 1-Hydroxy-2-hydroxymethylcrotonat-3-methylcyclohexen-(5) die Nebenprodukt



dieser Reaktion.

Um das letztgenannte Nebenprodukt durch eine strukturbeweisende Synthese in die Hand zu bekommen, wurde die Dienreaktion von 1-Acetoxybutadien mit Crotonsäuremethylester untersucht. Dabei entstehen von 8 möglichen Isomeren zu 95 % nur 2 Diastereomerenpaare der Verbindung :



Für die Entstehung von 1-Hydroxy-2-hydroxymethylcrotonat-methylcyclohexen-(5) ist damit der Weg über eine Diensynthese bewiesen, für die von Dihydro-o-tolylaldehyd sehr wahrscheinlich gemacht.

Für alle Umsetzungen wurde besonders gereinigter Crotonaldehyd verwendet (Säulenchromatographie a Kieselgel).

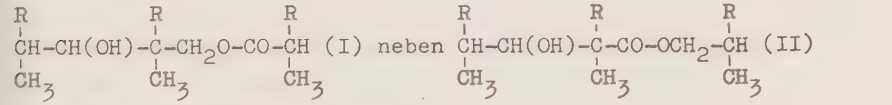
Einleitung

Aldehyde erfahren durch Metallalkoholate mannigfaltige Umwandlungen: Kondensationen, Polymerisationen und Disproportionierung. Um diese Reaktionen getrennt für sich und zu möglichst einheitlichen Produkten zu führen, wurde schon viel Arbeit aufgewandt.

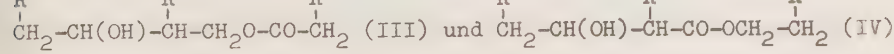
Mit Alkoholaten der Alkalimetalle treten Kondensationsreaktionen besonders hervor. Die Erfahrung mit Alkoholaten der 3. Hauptgruppe beschränkt sich weitgehend auf die wohlfeilen Aluminiumalkoholate, mit deren Hilfe Tischtschenko das Problem der Disproportionierung von Aldehyden zu Estern gelöst hat; diese Reaktion trägt daher seinen Namen.

Definierte Umsetzungsprodukte von Aldehyden entstehen aber auch, wenn zwei oder mehr Reaktionen in stets gleicher Weise, aufeinander aufbauend, tätig sind. Die Gefahr von Nebenreaktionen wird hier noch größer, die Struktur der erhaltenen Produkte komplizierter.

Eine solche "Kreuzung" von Kondensation und Disproportionierung gelang schon 1872 Schülern von A. Lieben [1,2,3,4], was aber erst später richtig erkannt wurde [5,6]. Diese historisch wichtige Reaktion wurde an α-verzweigten Aldehyden mit alkalischen Katalysatoren, wie Pottasche, Natriumacetat, Alkalioxyden oder Kalilauge studiert; sie führt stets zu Glykolmonoestern, im betrachteten Fall zu den beiden Isomeren:



Unverzweigte Aldehyde gehen mit den genannten Katalysatoren nur Kondensationsreaktionen ein. Die analogen 1.3-Glykolmonoester unverzweigter Aldehyde, die Verbindungen



entstehen mit einer Reihe anderer Katalysatoren: Aluminium-

alkoholaten [7], Magnesiumalkoxyhalogeniden [8], einigen Metallen [9], und Magnesiumtetraalkoxyaluminaten: $Mg[Al(OR)_4]_2$ [10,11,12,13].

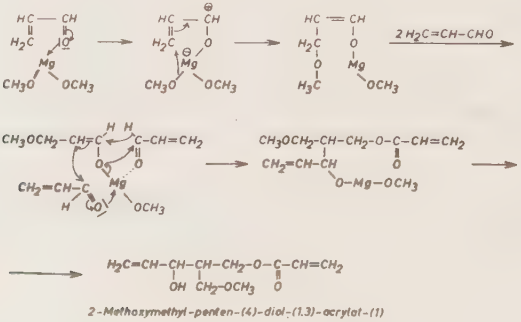
Mit diesen genannten Katalysatoren erhält man die aldehydtrimeren 1.3-Glykolmonoester aber nur bis zu 20 % des Umsatzes und zudem ein Gemisch der beiden Isomeren.

Die Suche nach dem geeignetsten Katalysator für diese "Glykolmonoesterkondensation von Nord" hat durch G. Hesse und M. Maurer [14] ihr Ende gefunden. Mit Magnesiumtetramethoxyborat verläuft die Umsetzung einheitlich, wobei ausschließlich das Aldol bei der nachfolgenden Tischtschenkoreaktion als Hydridacceptor fungiert und der 1.3-Glykolester-(1) (III) in über 75 % Ausbeute entsteht.

Die spezifische Wirksamkeit von Magnesiumtetramethoxyborat versprach auch bei der Selbstkondensation α,ß-ungesättigter Aldehyde einen definierten Reaktionsablauf.

Diese Erwartung hat sich wohl erfüllt, doch greifen noch mehr Reaktionen in definierter Weise ineinander und führen zu recht komplizierten Verbindungen.

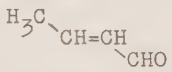
Übersichtliche Verhältnisse liegen noch beim Acrolein vor, das nicht zur Aldolkondensation befähigt ist. Magnesiumtetramethoxyborat bewirkt hier eine Trimerisierung, verbunden mit einer Methanoladdition. Die Untersuchungen von G. Hesse, M. Maurer und H. Block [14,15] ergeben folgendes Bild. Zunächst bildet sich ein gemischtes Alkoholat des enolisierten ß-Methoxypropanals, das anschließend Reaktion mit zwei Molekülen Acrolein eingeht:



Die Erfolge mit dem Katalysator Magnesiumtetramethoxyborat ließen auch von Crotonaldehyd definierte Reaktionsprodukte erhoffen. Das folgende Kapitel soll nun Klarheit über die Wege verschaffen, die diese Reaktion eingehen kann.

I Reaktives Verhalten des Crotonaldehyds bei Kondensationsreaktionen

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, für den leicht zugänglichen und wirtschaftlich wichtigen Crotonaldehyd eine ausgedehnte technische Anwendung zu finden, ist er doch stets Gegenstand ausgedehnter wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Er enthält in seinem Molekül



kaum eine Stelle, die sich nicht durch besondere Reaktivität auszeichnet. Diese vielen Reaktionsmöglichkeiten, die zudem oft gleichzeitig und kombiniert beschritten werden, bedingen auch die Mannigfaltigkeit der Produkte seiner Selbstkondensation. So entstandene Produkte besitzen vielfach noch die gleichen reaktiven Stellen wie Crotonaldehyd, ihrer Weiterreaktion sind daher kaum Grenzen gesetzt. Undefinierte, makromolekulare Harze und Schmieren sind Endprodukte der Polykondensation und Polymerisation des Crotonaldehyds und gehören somit zum normalen Bestand bei seiner Selbstkondensation.

Um das reaktive Verhalten des Crotonaldehyds, insbesondere bei seiner Selbstkondensation, zu überblicken, kann man wie folgt gliedern:

1. Crotonaldehyd als vinyloger Acetaldehyd
2. Crotonaldehyd als α,ß-ungesättigte Carbonylverbindung
3. Crotonaldehyd als Dien
4. Crotonaldehyd als Vinylverbindung

1. Aldolkondensation

Als vinyloger Acetaldehyd vermag Crotonaldehyd, wenn auch mit abgeschwächter Reaktionsbereitschaft, Aldolkondensation einzugehen.

1911 konnte J. Smedley [16] durch Selbstkondensation mit Pottasche die Existenz eines Crotonaldols wahrscheinlich machen, das aber spätestens bei der nachfolgenden Destillation Wasser abspaltet und nicht isolierbar ist.

Erst R. Kuhn hat, im Rahmen seiner Untersuchungen der Äthylengruppe als Chromophor, die Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds eingehender bearbeitet. Seine Schule erhielt mit Benzaldehyd Phenylpentadienal [17], mit Acetaldehyd Hexadienal, aus dem sie mit weiterem Acetaldehyd Oktatrienal [18] aufbauen konnte. Für die direkte Synthese von Oktatrienal durch Selbstkondensation des Crotonaldehyds hat R. Kuhn als erster Salze organischer Säuren mit sekundären Aminen, z. B. Piperidinacetat, eingesetzt und damit die bisher besten Ausbeuten, bis zu ca. 22 %, erzielt [19]. Gerade diese Kondensation haben verschiedene Arbeitskreise genau untersucht und nach zahlreichen Arbeiten festgestellt, daß der eigentliche Katalysator das Salz des Amins [19,20,21,22] ist. Völlig säurefreier Crotonaldehyd reagiert bei Einwirkung von Aminen vorwiegend unter Bildung cyclischer Aldehyde, z. B. von o- und p-Dihydrotolylaldehyd oder - bei Anwesenheit von Wasser - zu "dimerem" oder "trimerem" Crotonaldehyd, von denen später die Rede sein wird. Bei dieser linearen Kondensation wirken die einzelnen Amine und Säuren [23], besonders aber auch das Lösungsmittel [23,24] ganz unterschiedlich auf Geschwindigkeit und Verlauf der Kondensation ein.

Stets ist es dabei so, daß

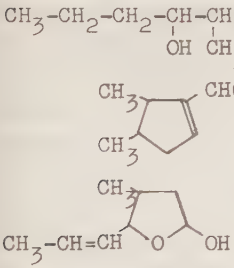
1. Crotonaldehyd nie vollständig umgesetzt wird,
2. auch cyclische Aldehyde entstehen,
3. auch ein beträchtlicher Teil verharzt.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse gelangten verschiedene Forscher zu Polyenalen mit bis zu 24 C-Atomen [23]. So er-

hielten T. Reichstein [25] und R. Kuhn und Ch. Grundmann [19] aus Crotonaldehyd und Acetaldehyd Dekatetraenal; F.G. Fischer [20,26] und R. Kuhn [27] konnten auf diese Weise Dodekapentaenal und Hexadekaheptaenal [20] darstellen.

In etwa gleicher Ausbeute, 10 - 15 % wie R. Kuhn, haben R. Pummerer und Mitarbeiter [28] Oktatrienal aus Crotonaldehyd gewonnen, den sie einer sauren Selbstkondensation mit 65 % H_2SO_4 in Eisessig unterwerfen.

Auch Friedel-Crafts-Katalysatoren bewirken die Entstehung von Oktatrienal und anderen Polyenalen aus Crotonaldehyd [29,30] Mit Natriumamalgam [31] erhält man verschiedene Produkte, die offenbar durch Aldolkondensation und teilweise Reduktion der ungesättigten Aldehyde entstehen, z. B.

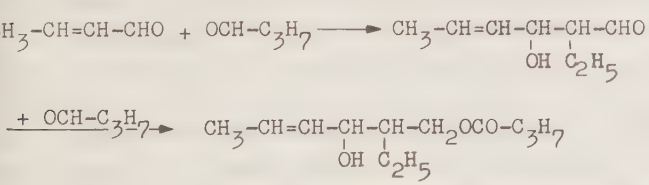


3-Methylheptandiol-(1.4)

2-Formyl-3.4-dimethylcyclopenten-(1)

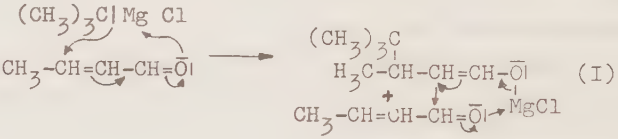
2-Hydroxy-4-methyl-5-propenyltetrahydrofuran

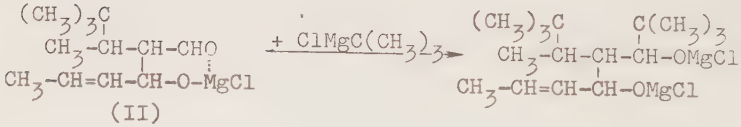
Für unsere Untersuchungen ist die gemischte Aldolkondensation aus dem Nord'schen Arbeitskreis [11] von besonderem Interesse. So bildet sich mit $Mg[Al(OR)_4]_2$ als Katalysator ein gemischtes Aldol aus Crotonaldehyd und n-Butyraldehyd, das sich zu einem Glykolmonoester stabilisiert:

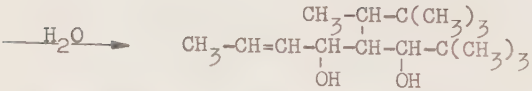


Eine ähnliche Kombination verschiedener Reaktionen, die mit geringer Ausbeute zu einem definierten Produkt führen,

hat P. G. Stevens [32] bei der Umsetzung von Crotonaldehyd mit t-Butylmagnesiumchlorid entdeckt. Nach einer 1.4-Addition der Grignardverbindung an Crotonaldehyd, bildet das so entstandene Enolat des ß-t-Butylbutanals (I) mit einem zweiten Molekül Crotonaldehyd ein gemischtes Aldol (II), das anschließend mit einem zweiten Molekül t-Butylmagnesiumchlorid normale Grignardreaktion eingeht:



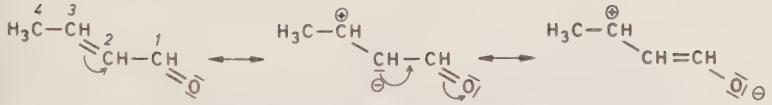




Als wesentlicher Unterschied sei nochmals die geringere Acidität der vinylog aktivierten Methylgruppe des Crotonaldehyds herausgestellt, vergleicht man mit dem in α-Stellung direkt aktivierten Wasserstoffatom gesättigter n-Aldehyde. Beredtes Beispiel dafür ist der einsinnige Verlauf gemischter Aldolkondensationen, bei denen der "basischere" Crotonaldehyd stets Protonenacceptor ist.

2. Crotonaldehyd als α,ß-ungesättigte Carbonylverbindung

Aus den Bindungswinkeln und Atomabständen im Crotonaldehydmolekül geht der partielle Doppelbindungscharakter [33] der C_1-C_2-Bindung hervor:



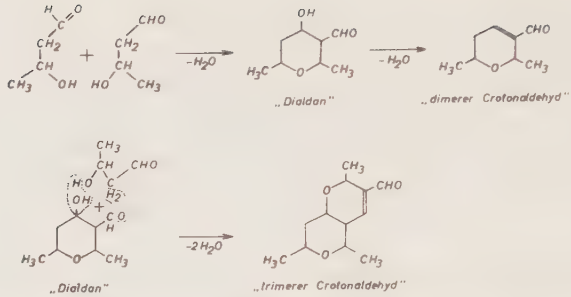
Daher konkurrieren 1.2- und 1.4-Addition grundsätzlich miteinander, wobei die jeweilige Bevorzugung [34] des einen Reaktionstyps von der Natur der Addenden und der Art der Aktivierung abhängt, was vor allem bei der Grignardreaktion und der katalytischen Hydrierung eingehender untersucht wurde.

Acide Verbindungen lagern sich glatt an die polarisierte Doppelbindung an, z. B. HCl zu ß-Chlorbutanal [35]. Alkohole in wäßriger Salzsäure liefern ß-Alkoxybutyraldehydacetale [35], mit sirupöser Phosphorsäure, wäßriger Lauge oder Natriumalkoholat [36] bilden sich direkt die ß-Alkoxybutyraldehyde. Analog reagieren auch Mercaptane [37] und H_2S [38]. Ebenso addieren sich C-H- und N-H-acide Verbindungen, z. B. Malonester [39], Nitromalonester [40], Desoxybenzoin [41], Phthalimid und Succinimid [42].

Die Addition von H_2O ist sehr wichtig für das reaktive Verhalten des Crotonaldehyds. Bei Anwesenheit von Wasser, das durch Destillation aus Crotonaldehyd kaum entfernbar ist [43,44], liegt stets auch Acetaldol vor. Das Gleichgewicht liegt in verdünnter wäßriger Lösung weitgehend auf Seiten des Aldols [45,46].

"Dimerer" und "trimerer" Crotonaldehyd entstehen daher beide, sowohl aus Acetaldol, als auch aus Crotonaldehyd bei Einwirkung verdünnter wäßriger Säuren [47,48,49].

M. Delépine [47] hat diesen "dimeren Crotonaldehyd" als erster dargestellt und eine Struktur vorgeschlagen, die zwar noch nicht in allen Einzelheiten exakt bewiesen ist, aber durch spätere Arbeiten [50] an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. K. Bernhauer und seine Schule [51,52,53,54] haben dann "dimeren" und "trimeren" Crotonaldehyd auch mit alkalischen Kondensationsmitteln gewonnen. Ihre Entstehung hat bereits M. Delépine folgendermaßen formuliert:

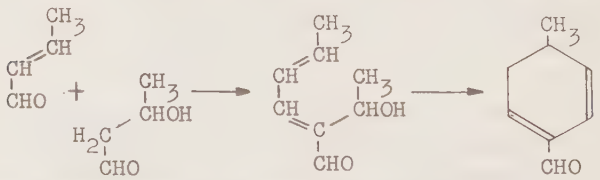


Das als Zwischenprodukt angenommene "Dialdan" hat E. Späth [50] isolieren und in seiner Konstitution aufklären können.

Dicrotonaldehyd tritt stets nur unter milden Bedingungen auf, etwa mit verdünnten Kondensationsmitteln und bei kurzer Versuchsdauer [53,54].

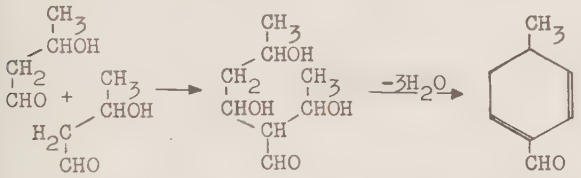
An seine Stelle tritt bei energischer Kondensation Dihydro-p-tolylaldehyd [44,54]. Diesen Aldehyd konnten C. F. H. Allen, W. C. Balls und D. M. Young [56] auch im Nachlauf nachweisen, der bei der Crotonaldehyd-Darstellung aus Acetaldehyd in der Technik anfällt.

Wichtig für die Erklärung seiner Bildungsweise ist die Beobachtung, daß Dihydro-p-tolylaldehyd überhaupt nicht entsteht, wenn die Kondensation in Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat als Wasser bindendem Mittel durchgeführt wird [51] K. Bernhauer schlägt folgenden Reaktionsweg vor:



"wobei allerdings der Mechanismus für den Ringschluß unklar bleibt" [51].

Wahrscheinlich ist das Reaktionsgeschehen so, daß zuerst eine normale Aldolkondensation des Acetaldols stattfindet, und dann die Vorstufe des Dialdans, das dimere Acetaldol, unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser direkt Dihydro-p-tolylaldehyd bildet.



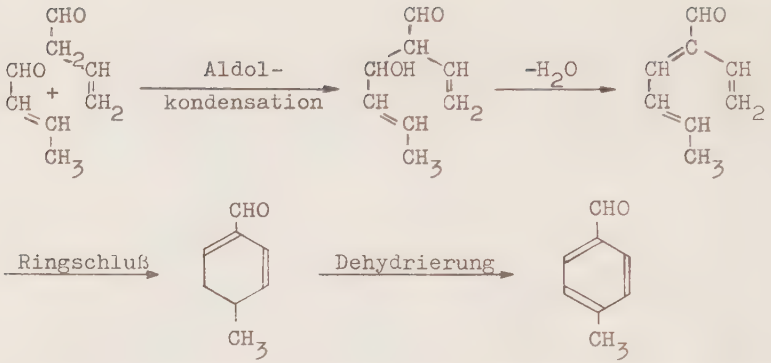
P. Y. Blanc erhielt durch Kondensation eines ca. 98,5%igen Crotonaldehyds mit organischen Säuren im Autoklaven bei 180° neben "Dihydro-o-tolylaldehyd" bis zu 18 % p-Methylbenzaldehyd [44]. Da unter diesen Bedingungen Acetaldol kaum stabil sein dürfte, schlägt P. Y. Blanc folgende Reaktionsfolge vor: Crotonaldehyd kann enolisieren, denn Derivate seiner Enolform sind seit langem bekannt: 1-Aminobutadien [57], Alkoxybutadiene [58,59] und Crotonaldehydenolacetat [60,61].

Die Enolisierung kann so vor sich gehen: zunächst wandert die C=C-Doppelbindung, wodurch intermediär ein Vinylacetaldehyd entsteht. Diese Verschiebung der Doppelbindung von der α,ß- zur ß,γ-Stellung wird durch die Temperaturerhöhung begünstigt.

CH_3-CH=CH-CHO ⇌ CH_2=CH-CH_2-CHO ⇌ CH_2=CH-CH=CH(OH)

Crotonaldehyd — Vinylacetaldehyd — 1-Hydroxybutadien-(1.3) Crotonaldehydenol

Vinylacetaldehyd kann nun mit weiterem, nicht enolisiertem Crotonaldehyd Aldolkondensation eingehen. Wasserabspaltung und Ringschluß des 3-fach ungesättigten Aldehyds geben Dihydro-p-tolylaldehyd. Anschließende Aromatisierung gibt den gefundenen p-Methylbenzaldehyd.



Für die Entstehung dieser an sich einfach gebauten cyclischen Selbstkondensationprodukte des Crotonaldehyds kommt eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht, von denen noch keine mit Sicherheit auszuschließen ist, vielmehr kommt im folgenden Kapitel noch eine weitere hinzu.

3. Crotonaldehyd bei Diels-Alder-Reaktionen

Crotonaldehyd kann sowohl die Rolle des Dienophils und sogar in zweifacher Weise die Rolle des Diens übernehmen.

Als Dienophil verhält er sich z. B. bei Umsetzungen mit 4-Methylbutadien [62,63,64], Isopren [65] und α,ß-ungesättigten Carbonylverbindungen [66].

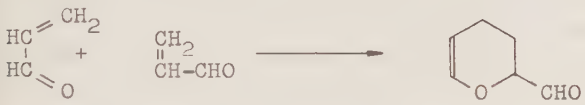
Als Dien reagiert Crotonaldehyd in seiner Grundform, z. B. mit Dihydrofuran [67], Vinyläthern [68] oder mit Methacrylsäureestern [69] zu den entsprechenden Dihydropyranderivaten.

Crotonaldehyd reagiert auch in seiner Enolform, als 1-Hydroxybutadien, z. B. mit Naphthochinon [70] unter anschliessender Wasserabspaltung zu Anthrachinon.

Es ist also naheliegend anzunehmen, daß Crotonaldehyd auch mit sich selbst Diensynthese eingehen kann.

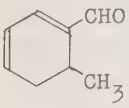
Durch einfaches Erhitzen bekamen K. Alder, H. Offermanns und E. Rüden [71] einen dimeren Crotonaldehyd in die Hand, den sie als 2.3-Dihydro-2-formyl-3.4-dimethylpyran formulierten und so entstanden dachten:

Die Autoren nehmen an, daß hier Crotonaldehyd in seiner Grundform eine Diensynthese eingehe, sich also analog dem Acrolein verhalte [72,73], das beim Erhitzen im Autoklaven 2.3-Dihydro-2-formylpyran liefert.



Aus der Literatur geht nicht völlig klar hervor, ob dieser dimere Crotonaldehyd der Dienreaktion mit dem "dimeren Crotonaldehyd", den M. Delépine und später K. Bernhauer beschreiben, identisch ist. Dem Kondensationsdimeren hat man, wie schon gesagt, die Struktur eines 2.6-Dimethyl-3-formyl-dihydropyrans-(△3) zugeschrieben. Sollten beide Aldehyde identisch sein, so spricht mehr für den Formelvorschlag M. Delépines, da E. Späth die Vorstufe dazu isolieren und in ihrer Konstitution aufklären konnte. Zudem wird auch später an keiner Stelle mehr davon berichtet, daß Crotonaldehyd in seiner Grundform Diensynthesen eingeht. Im Gegenteil, K. F. Lutz [74] erzielt zwar bei einigen α,ß-ungesättigten Aldehyden mit Zieglerkatalysatoren bei tiefer Temperatur eine solche Diensynthese, an die sich noch eine Tischtschenko-reaktion anschließt; bei Crotonaldehyd erhält er unter den gleichen Bedingungen nur undefinierte Produkte.

Häufiger als "dimerer Crotonaldehyd" entsteht 2-Methyl-2.3-dihydrobenzaldehyd bei Selbstkondensationen des Crotonaldehyds.



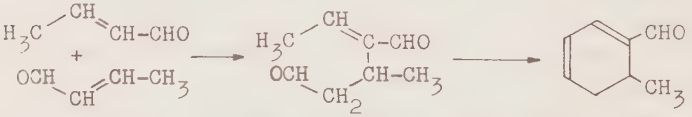
"Dihydro-o-tolylaldehyd"
= 2-Methyl-2.3-dihydrobenzaldehyd

Wie bereits erwähnt, entstehen mit Salzen aus organischen Säuren und sekundären Aminen, vornehmlich Piperidin, die linearen Polyenaldehyde, daneben aber auch cyclische Aldehyde, wie zuerst K. Bernhauer [51,52,53,54,55] gezeigt hat. Durch geeignete Wahl des Katalysators kann man die Reaktion so steuern, daß fast ausschließlich diese cyclischen Produkte auftreten.

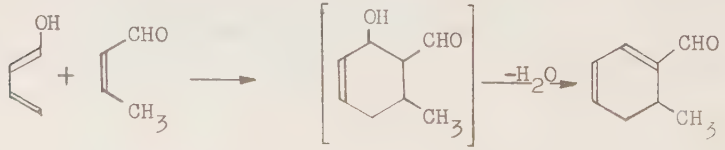
Mit Diäthylamin gewinnt man Dihydro-o-tolylaldehyd in über 30 % Ausbeute [53]. Unter bestimmten Bedingungen konnte Ch. Grundmann [75] mit Di-n-butylamin die Ausbeute auf 70 - 80 % der Theorie steigern, während sie bei Anwendung von Dimethylamin oder Piperidin nur etwa 10 % betrug [51]. Interessant ist auch die Sonderstellung von Bariumoxyd [53] unter den anorganischen Basen, das in Gegenwart einer kleinen Menge Wasser ähnlich wie sekundäre Amine die Bildung von Dihydro-o-tolylaldehyd bewirkt. Bei 300° bilden Barium- oder Calciumoxyd aus Crotonaldehyd direkt o-Tolylaldehyd [76]. Wesentliche Mengen an Dihydro-o-tolylaldehyd entstehen auch bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Essigsäure im Autoklaven [44].

Die Richtigkeit der von K. Bernhauer vorgeschlagenen Strukturformel haben Ch. Grundmann und I. Löw [75,77] in allen Einzelheiten bewiesen.

Die Entstehungsweise von Dihydro-o-tolylaldehyd erklärt K. Bernhauer folgendermaßen [51]:

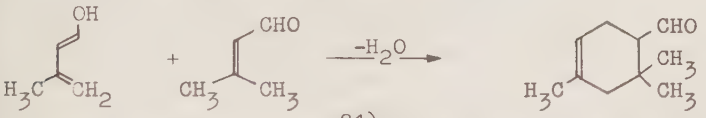


W. Langenbeck [57] und später H. Meerwein [78] haben folgende Bildungsweise über eine Dienreaktion von Crotonaldehyd mit seinem Enol angenommen:

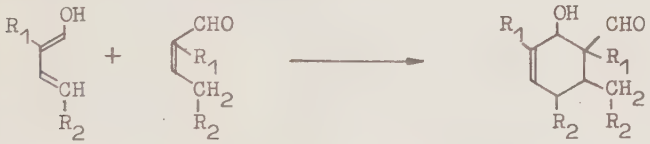


Die Existenz eines Crotonaldehydenols als Reaktionsform ist sichergestellt, kann es doch als Acetat [61,79] oder mit Naphthochinon [70] abgefangen werden. Die bereits erwähnten Derivate des Crotonaldehydenols, des 1-Hydroxybutadiens: CH_2=CH-CH=CH(OH), gehen vollkommen analoge Diensynthesen ein, worüber W. Flaig eine sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht hat [61].

Die erste analoge Umsetzung eines Aldehyds stammt von F. G. Fischer und Mitarbeitern [26,80], die ß,ß-Dimethylacrolein in Äther mit $NaNH_2$ als Kondensationsmittel in 2.2.4-Trimethyl-2.3-dihydrobenzaldehyd überführt haben.

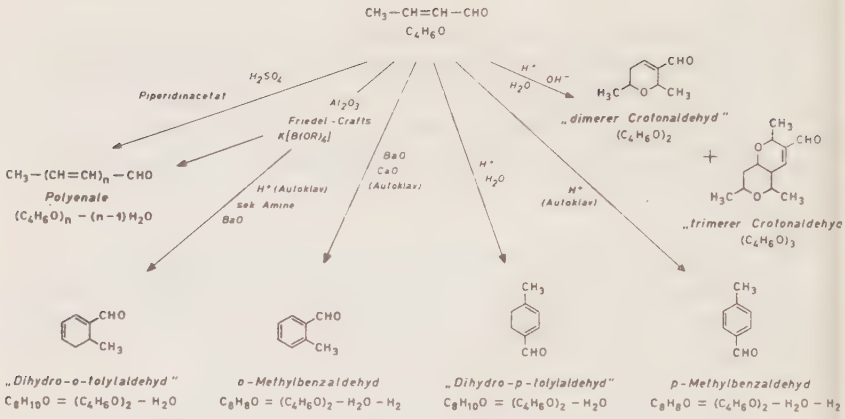


P. Y. Blanc und Mitarbeiter [81] haben diesen Reaktionstyp bei der Selbstkondensation von α-verzweigten, α,ß-ungesättigten Aldehyden nachgewiesen, indem sie hier das Primäraddukt gefasst haben, da wegen der Alkylsubstitution Wasserabspaltung nicht mehr möglich ist:



Bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit komplexen Alkoholaten haben wir nun sowohl Dihydro-o-tolylaldehyd als auch Derivate des hydroxylhaltigen Primäradduktes isoliert und ihre Struktur durch Synthese bewiesen, wie S. 65 - 80 berichtet wird.

Die wichtigsten bisher erhaltenen, destillierbaren Produkte bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds seien kurz zusammengestellt:

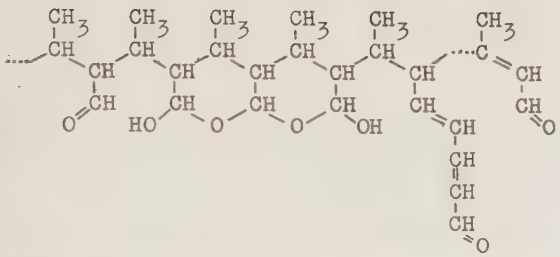


4. Polymerisation des Crotonaldehyds

Bei den meisten Kondensationen des Crotonaldehyds überwiegen die undestillierbaren Anteile. Auch die Kondensation mit Kaliumtetramethoxyborat liefert ca. 70 % solches hochviskoses Harz. Schon die helle Farbe weist darauf hin, daß nur untergeordnet eine Polykondensation mit Wasserabspaltung durchgreift, lange konjugierte Polyenketten also fehlen. Wir vermuten, daß hier - wie auch bei den anderen Aldehyden - im wesentlichen ein Polymerisat vom Polyoxymethylentyp[82] entsteht.

Seit einigen Jahren häufen sich die Mitteilungen über die Polymerisation 1.2-disubstituierter Äthylene[83]. Versuche, ein definiertes Polymeres aus Crotonaldehyd darzustellen, blieben jedoch bislang erfolglos.

1963 berichtet J. N. Koral[84] über eine anionische Polymerisation des Crotonaldehyds mit tertiären Phosphinen. Die experimentellen Daten stehen am besten in Einklang mit einer Polymerstruktur, die durch Vinylpolymerisation der C=C-Doppelbindung entsteht mit teilweiser Cyclisierung einiger 1.3-ständiger Aldehydgruppen:



Kondensationsreaktionen unterbleiben auch bei dieser Polymerisation nicht ganz, wie die Anwesenheit von C=C-Doppelbindungen im Polymeren erkennen läßt.

IR- und UV-Sprektrum des Harzes, das bei der Selbstkondensation von Crotonaldehyd mit Tetramethoxyboraten entsteht, entsprechen weitgehend den Spektren des polymeren Crotonaldehyds von J. N. Koral. Diese daraus geschlossene Struktur entspricht weitgehend der, die Schulz und Kern [85,86] für das wesentlich definiertere Polyacrolein ermittelt haben.

Die Betrachtung des reaktiven Verhaltens von Crotonaldehyd gibt zu bedenken, daß man mit Crotonaldehyd bei Kondensationsreaktionen einen sehr vielseitigen Partner ins Geschehen bringt. Ein undefinierter Reaktionsverlauf oder die Entstehung komplizierter Reaktionsprodukte dürfen nicht überraschen. Auch die Reinheit des Crotonaldehyds spielt bei seinen Kondensationsreaktionen in einem Maße mit, wie selten bei chemischen Reaktionen.

II Reproduzierbarkeit und Reinheit

In den bisherigen Mitteilungen über die Selbstkondensation des Crotonaldehyds wird immer wieder über die schwierige Reproduzierbarkeit der Versuche geklagt. So bestreiten K. Bernhauer und E. Woldan [52], daß zur Darstellung von Oktatrienal Piperidinacetat notwendig sei. Sie erhalten es mit Piperidin allein. R. Kuhn weist darauf hin, daß möglicherweise säurehaltiger Aldehyd eingesetzt worden ist, und spricht in

diesem Zusammenhang von "aktivem" und "inaktivem" Crotonaldehyd [19]. K. Bernhauer findet später, daß auch die Qualität des eingesetzten Piperidins entscheidend ist. H. L. Du Mont und H. Fleischhauer [24] konnten weder die Versuche R. Kuhns noch die von F. G. Fischer in den angegebenen Ausbeuten reproduzieren. Gleichzeitig stellten sie eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Kondensationsmittels und vom Lösungsmittel fest. Dies tritt bei Reaktionen mit komplexen Alkoholaten ganz besonders in Erscheinung [15].

Reinigung von Crotonaldehyd

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit aller Versuche ist die Reinheit des eingesetzten Aldehyds. S. Hünig [43] macht als erster genaue Aussagen über den Gehalt an Verunreinigungen. Neben den hochmolekularen Körpern und den Peroxyden, die seine Verfärbung bedingen, sind Crotonsäure, Wasser und Acetaldol wichtig.

Die hochmolekularen Bestandteile, die Säure und den größten Teil der höher siedenden Peroxyde entfernt man am besten durch sorgfältige Fraktionierung über eine wirksame Füllkörperkolonne mit Glaswendeln, wobei natürlich auf peinlichen Sauerstoffausschluß zu achten ist [43].

Trocknen von Crotonaldehyd

Crotonaldehyd ist ungemein hygroskopisch und enthält stets Wasser, das weder durch Fraktionieren noch durch die üblichen Trockenmittel vollständig zu entfernen ist. S. Hünig [43] findet bei einem Kp: 99 - 100° 1,4 % Wasser (Bestimmung nach Smith und Bryant [87] mit Acetylchlorid und Pyridin). P. Y. Blanc [44] verwendet einen säurehaltigen Aldehyd vom Kp: 100,5 - 102°, der noch 1 % Wasser enthält.

Die gaschromatographische Prüfung eines unter Sauerstoffausschluß fraktionierten und mit $MgSO_4$ getrockneten Aldehyds vom Kp: 99,0 - 101,8° ergab:

1. Es sind immer wesentliche Mengen an Wasser vorhanden. Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme stimmt mit den von S. Hünig, P. Y. Blanc oder uns gefundenen Titrationswerten etwa überein.

2. Außer Wasser sind auch noch mindestens zwei andere Verunreinigungen nachzuweisen; ihre Retentionszeiten deuten auf Acetaldehyd und Acetaldol hin.

3. Art und Menge der Verunreinigungen können in sehr weiten Grenzen vom Siedepunkt unabhängig sein. So wurde ein technischer Crotonaldehyd, der etwa fünf Jahre in einem Glasbehälter aufbewahrt worden war, getrocknet und fraktioniert. Nach einem Vorlauf vom Kp: 54 - 55°, der 50 % der Gesamtmenge ausmachte, wurde eine Fraktion vom Kp: 99 - 101° erhalten, in der ca. 15 % an Verunreinigungen (4 Substanzen) nachzuweisen waren.

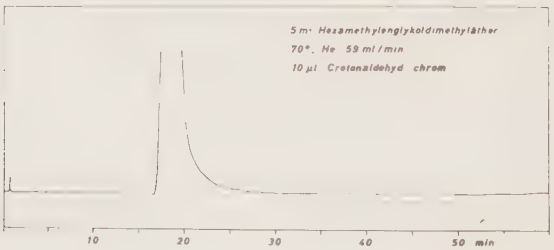
Ein "richtiger Siedepunkt" kann selbst bei Kolonnendestillation nicht als Kriterium für die Reinheit von Crotonaldehyd gelten.

Wasser stört in zweierlei Hinsicht bei Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds. Einmal bildet es mit Crotonaldehyd Acetaldol, das ja selbst eigene Kondensationsprodukte liefert und zum Teil auch in Acetaldehyd zerfällt, der wiederum in die Reaktion eingreifen kann. Damit erklärt sich auch das Auftreten von Hexadienal bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit wäßrigen anorganischen Basen [51]. Retroaldolkondensation und daraus resultierende Folgeprodukte findet man allgemein bei α,ß-ungesättigten Carbonylverbindungen, wenn man mit wäßrigen Kondensationsmitteln arbeitet [81].

Zum anderen wird aber eine so große Wassermenge von über 1 % empfindliche Kondensationsmittel wie Tetramethoxyborate zersetzen und unspezifisch machen [15].

Trocknung an Kieselgel

Völlig wasserfreien Crotonaldehyd erhält man, wenn man ihn durch eine mit aktiviertem Kieselgel gefüllte Säule laufen läßt. Dabei tritt eine starke Adsorptionswärme auf, sodaß ein Thermometer im Innern der Säule bis zu 47° anzeigt; Kondensation unterbleibt aber. Die anschließende sorgfältige Fraktionierung liefert einen Crotonaldehyd vom Kp: 101,5 - 101,9° (unkorr.), bei dem auf gaschromatographischem Wege keinerlei Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren. Die Beimengungen sind mit Sicherheit kleiner als 0,01 %. Er ist im Kühlschrank, unter Stickstoff aufbewahrt, monatelang ohne Verfärbung haltbar und somit sicher auch frei von Peroxyden. Ein Stabilisator erweist sich als überflüssig [44].



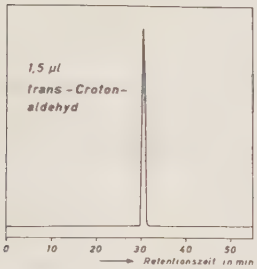
Mit diesem Crotonaldehyd verliefen alle Kondensationsversuche stets reproduzierbar, ein weiteres Zeichen für seine Reinheit.

Andere Trockenmittel wurden ebenfalls - aber erfolglos - eingesetzt. $CaCl_2$ bewirkt eine Verfärbung, die bei der Destillation auch im Destillat erscheint, ohne aber größere Mengen zu kondensieren; $MgClO_4$ löst sich merklich in wasserhaltigem Crotonaldehyd, sodaß seine Verwendung zu gefährlich ist.

Cis-trans Isomerie

Der so gereinigte Crotonaldehyd erweist sich auch an hochauflösenden Trennsäulen als streng einheitlich, z. B. an einer 10 m Säule mit 1 % Ucon auf Chromosorb G mit über

10 000 theoretischen Böden und $AgNO_3$-haltigen Phasen, die für Olefintrennung die beste Selektivität aufweisen.



Säule: 7m Cu-Rohr Ø: 4mm, innen versilbert,
mit 15% Polyäthylenglykol (MG>4000, BASF)
+ 8% $AgNO_3$ auf Kieselgur (Merck)
Säulentemperatur: 81°
Strömung: 100 ml He/min

Damit kann die Anwesenheit von cis-Crotonaldehyd mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die zum Teil beobachtete cis-trans-Isomerie bei den entstehenden Kondensationsprodukten ist somit auf Umlagerungen während der Reaktion zurückzuführen.

III Kondensation mit Aluminiumoxyd

Beim Versuch, Crotonaldehyd über eine mit neutralem Al_2O_3 (Woelm, Aktiv.-Stufe I) gefüllte Säule zu trocknen, trat eine heftige Reaktion ein.

Nachdem die Front etwa 12 cm durchlaufen hat, erwärmt sich die Säule plötzlich so stark, daß ein Thermometer im Innern bis zu 94° anzeigt. Eine heiße Zone wandert nach oben und nach unten bis alles Aluminiumoxyd desaktiviert ist. Weiterer Aldehyd läuft dann unverändert durch die Säule. Bei der Aufarbeitung des orangerot gefärbten Aldehyds ergibt sich, daß an 100 g Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe I; Woelm) von 70 g (1 Mol) Crotonaldehyd 15 g, das sind 21,5 %, umgesetzt werden. Davon sind 9 g destillierbar.

Um Aufschluß zu erhalten über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von Crotonaldehyd mit Al_2O_3, wurden die 2.4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und zunächst dünnschichtchromatographisch untersucht:

Den Hauptanteil bilden 2 Aldehyde:

Dünnschichtchromatogramm im Verhältnis 1:2 verkleinert
(CCl_4/Benzol 1:1)

1. Dihydro-o-tolylaldehyd-DNP
2. Oktatrienal-DNP
3. Ausgangsgemisch

Eine präparative Trennung gelingt durch Adsorptionschromatographie an einer Kieselgelsäule.

1. Dihydro-o-tolylaldehyd-DNP

Die mit Benzol eluierte Fraktion enthält eine einheitliche Verbindung vom Smp: 169°, die sich als das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyds erweist. Bei der Kondensation mit $K[B(OCH_3)_4]$ entsteht dieser Aldehyd aber in größerer Menge und wird daher erst später besprochen (s. S. 81).

2. Oktatrienal-DNP

Anschließend wird mit viel Essigester das Oktatrienal-(2.4)-dinitrophenylhydrazon eluiert. Dieses schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan-Essigester-Gemisch bei 192° (unter Zersetzung). Es ist kaffeebraun, bildet beim Erhitzen auf 180° helle, strahlige Kristalle, die jedoch beim Abkühlen wieder zerfallen. Bei der dünnschichtchromatographischen Prü-

fung erweist es sich an mehreren Systemen als einheitlich.

Die Identifizierung stützt sich auf Elementaranalyse, Schmelzpunkt und UV-Absorptionsspektrum. Das DNP des Oktatrienals ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden [89,90,91], mit einem Zersetzungspunkt bei 189°. Das Absorptionsmaximum liegt in n-Heptan bei 389 - 390 mμ (Gerät: Beckman DB). Rechts und links vom Maximum sind zwei deutlich ausgeprägte Schultern; auch durch Veränderung der Konzentration und der Spaltbreite konnte keine Auflösung erzielt werden.

Literaturwerte:	370,5	389	404	mμ	[89]
(n-Heptan)	372	390	406	mμ	[90,91]

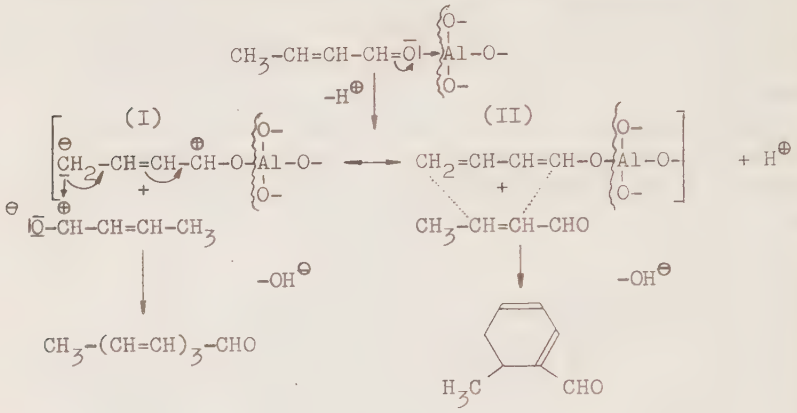
Aus 100 mg DNP-Gemisch wurden 34 mg Dihydro-o-tolylaldehyd-DNP und 46 mg Oktatrienal-DNP rein erhalten. Man darf auf ein ähnliches relatives Mengenverhältnis im ursprünglichen Destillat schließen, da mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin quantitativ gefällt wird.

Auch bei diesem Versuch bestätigt es sich, daß diese beiden Aldehyde stets nebeneinander entstehen. Fraktionierte Destillation führt nur zu einer Anreicherung und ist zudem sehr verlustreich, da besonders Oktatrienal thermisch instabil ist.

Wirkungsweise des Aluminiumoxyds

Die Wirkungsweise des Aluminiumoxyds kann man sich wie folgt vorstellen:
Das aktive Adsorbens bindet im oberen Teil der Säule zunächst das restliche Wasser und erst wenn weiter unten wasserfreier Aldehyd auf die lewissauren Zentren des Aluminiumoxyds [92] trifft, kann sich über eine Säure-Basen-Reaktion ein mesomeres Enolat bilden, das einmal als Carbanion (I) mit der polarisierten Carbonylgruppe eines weiteren Crotonaldehydmoleküls lineare Aldolkondensation zu Oktatrienal eingehen kann.

Zum anderen reagiert es aber auch als Dien (II) mit überschüssigem Crotonaldehyd zu Dihydro-o-tolylaldehyd.



ca. 45 % ca. 35 %

An Kieselgel gleicher Aktivität, dem diese lewissauren Zentren fehlen, unterbleiben naturgemäß diese Reaktionen [92].

IV Tetramethoxyborate

Die komplexen Verbindungen aus Alkali- oder Erdalkalialkoholaten mit Borsäureestern hat H. Meerwein [93] als erster hergestellt und untersucht.

Daß hier Verbindungen höherer Ordnung vorliegen, zeigen das Ausbleiben der Menthoninversion und der Williamsonschen Äthersynthese, die p_H-Verhältnisse, die hohe thermische Stabilität und nicht zuletzt die eigenständigen katalytischen Eigenschaften bei anionischen Reaktionen und Kondensationen [14]. Ihre beschleunigenden Wirkungen sind meist völlig anders als die der zugrunde liegenden Alkoholate und es ist in keinem Falle so, als ob "verdünnte Lösungen" dieser Alkoholate vorliegen. Die Reaktionen wer-

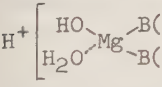
den wesentlich spezifischer durchgeführt, in andere Richtung gelenkt oder gar erst ermöglicht, sodaß mit Recht von eigenständigen Katalysatoren gesprochen werden kann. Natürlich hat die Stabilität der Komplexe auch eine Grenze. Die Reaktionen mit CO_2 und CS_2, die sie wie die einfachen Alkoholate eingehen, sowie die Austauschbarkeit der Methoxygruppe gegen die Benzoxygruppe zeigen dies eindeutig [94]. Damit wird aber nicht bewiesen, daß diese geringe Solvolyse, die im übrigen nur im stark polaren Methanol gefunden wurde, für die beschleunigende Wirkung der Komplexe verantwortlich zu machen ist.

Hydrolyse der Tetramethoxyborate

Zu diesen Untersuchungen wurde eine ca. 1-molare absolut methanolische Lösung der Komplexe verwendet.

Beim Na- und beim K-Salz bewirkt bereits der Zusatz von wenig Wasser eine deutliche Erhöhung des p_H-Wertes. Dies ist auf eine normale Hydrolyse zurückzuführen.

In absolutem Methanol gelöst zeigt das Mg-Salz gegenüber Thymolphthalein eine schwache Blaufärbung, gegenüber Phenolphthalein eine kräftige Rotfärbung. Bei Zugabe eines Tropfen Wassers verschwindet die alkalische Reaktion. Beim Kresolrot ist gerade der Umschlagspunkt festzustellen (p_H: 7,2 - 8,8). Beim Zusatz von etwa 5% Wasser tritt wieder eine alkalische Reaktion auf. Der p_H-Wert durchläuft also ein breites Minimum, das etwa bei 8 liegt. Möglicherweise liegt eine Aquosäure vor, deren Entstehung das zugesetzte Wasser bindet



und die erst bei etwas größerer Wasserkonzentration hydrolysiert.

Durch geringe Mengen an Wasser wird der p_H-Wert der Lösung nicht wesentlich verändert, aber dennoch der Katalysator blockiert. Erst bei völligem Wasserausschluß kann der Katalysator seine spezifische und gut reproduzierbare Wirkung ganz entfalten. Das zeigen vor allem die Erfahrungen bei Selbstkondensationen α,ß-ungesättigter Aldehyde. Beim Acrolein [15] treten unter völligem

Wasserausschluß die Nebenreaktionen und die Harzbildung zurück, während die Ausbeute an definierten Umsetzungsprodukten steigt.

V Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Magnesiumtetramethoxyborat

Diese komplexen Alkoholate erscheinen also gerade für die sensible Selbstkondensation des Crotonaldehyds erfolgversprechend. Arbeitet man unter Wasser-, Säure- und Luftausschluß, so bleibt das Kondensationsgemisch lange Zeit farblos und durchsichtig. Erst nach der Zersetzung der Komplexe beginnt sich die ätherische Lösung über gelb nach orange zu verfärben. Arbeitet man dagegen an der Luft, so wird das Reaktionsgemisch schon nach etwa einer Stunde gelb bis orange. Dort, wo das CO_2 der Luft Zutritt hat, bilden sich weiße Krusten anorganischer Substanz, die sich durch Zersetzung der Komplexe bilden. Verwendet man wasserhaltigen (fraktionierten) Aldehyd, so wird das Reaktionsgemisch trübe und undurchsichtig und rasch orangerot. Die Destillation liefert dann Öle von charakteristischem Geruch (gebrenztes Leinöl), dabei bleiben über 50 % unumgesetzt und über 25 % (bei 10 Molprozent Katalysator) verharzen.

1. Aufarbeitung und Umsatz

Nach beendeter Reaktion zersetzt man die Kondensationskomplexe unter intensivem Rühren mit etwas weniger als der berechneten Menge verdünnter H_2SO_4, um jede saure Reaktion zu vermeiden, die eine rasche Allylumlagerung im Gefolge haben könnte.

Es wird nie aller Crotonaldehyd umgesetzt. Mit 5 Molprozent Katalysator bleiben ca. 50 % des Aldehyds unverändert, mit 10 Molprozent sind es nur noch ca. 23 %. Erhöht man die Katalysatormenge auf 15 %, so führt dies nur zu einer unwesentlichen Steigerung des Umsatzes und des Gesamtanteils der de-

stillierbaren Reaktionsprodukte. Dafür treten vermehrt höher siedende Körper auf, die das Reaktionsgeschehen unübersichtlich gestalten.

Destilliert man das Kondensat in der üblichen Weise im Hochvakuum einer Quecksilberdampfstrahlpumpe, so ist bei einem $Sdp_{0,01}$: 110 - 124° der Glykolmonoesterfraktion eine Badtemperatur von mindestens 150° nötig. Der bei dieser Destillationsart auftretende "Nachlauf" vom $Sdp_{0,01}$: 126 - 170°, der ca. 15 % des Umsatzes ausmacht, geht bei einer Badtemperatur von 180 - 220° über und besteht zu einem wesentlichen Teil aus Pyrolyse- und Pyrolysefolgeprodukten, da sowohl im Destillat als auch in der Kühlfalle beträchtliche Mengen an kristalliner Crotonsäure und Wasser auftreten. Man muß somit bereits auch bei 150° mit derartigen Zersetzungen rechnen. Bei einer Molekulardestillation 95) dagegen ist bei einem Vakuum unter 10^{-4} Torr am Ort der Destillation eine Heizfingertemperatur von nur 80 - 90° nötig, wobei die pyrolyseempfindliche Substanz lediglich 2 - 3 Minuten lang am Heizfinger verweilt.

2a) ß-Methoxybutanal

Um das Kondensat thermisch nicht zu belasten, wird nach dem Zersetzen der Reaktionskomplexe unumgesetzter Crotonaldehyd zusammen mit dem Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Im Destillat ist nach Fraktionierung über eine wirksame Kolonne in den höher siedenden Anteilen ß-Methoxybutanal nachweisbar. An Polyäthylenglykol und an Dinonylphthalat waren die Retentionszeiten der fraglichen Substanz mit authentischem ß-Methoxybutanal identisch.

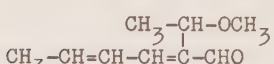
2b) Der "Vorlaufaldehyd":

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexadien-2.4-al-1

Einen wesentlichen Anteil des Kondensats machen Aldehyde aus, die keine Tischtschenkoreaktion eingegangen sind. Man trennt sie am besten vor der Destillation mit Girard-Reagentien 96) ab. Ein Überschuß an Reagenz, absolutes Lösungsmit-

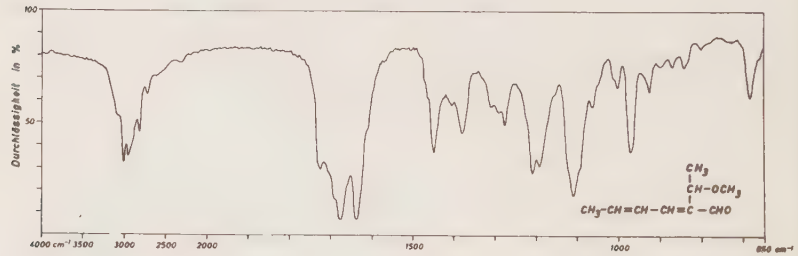
tel und genügend lange Reaktionsdauer (12 Stunden) bewirken im allgemeinen gleich beim ersten Mal die vollständige Abtrennung der Aldehyde. Es resultiert dann ein braunes, viskoses Öl.

Aus der im Wasserstrahlvakuum übergehenden Fraktion konnte als Hauptbestandteil das Crotonisierungsprodukt aus ß-Methoxybutanal und Crotonaldehyd als 2.4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden. Die Destillation führt zu einem Produkt, das



nach dem Gaschromatogramm noch 10 - 15 % an Beimengungen enthält. Die hellgelbe, stechend riechende Flüssigkeit gibt positive Reaktionen mit Tetranitromethan und mit fuchsinschwefliger Säure.

Das IR-Spektrum dieses Präparates steht mit der oben formulierten Struktur in Einklang.



Diskussion:

Hydroxyl ist abwesend, also liegt kein Aldol mehr vor. Bei 3040 cm^{-1} liegen die Streckschwingungen der -CH=CH-Gruppe, zwischen 2960 cm^{-1} und 2890 cm^{-1} die der CH_3-Gruppe. 2820 cm^{-1} und 2720 cm^{-1} sind die Wellenzahlen der CH-Streckschwingungen der Aldehydgruppe. Bei Polyenalen ist die Carbonylbande nach längeren Wellen verschoben. Sie liegt hier bei 1674 cm^{-1}. Bei 2 bis 7 konjugierten Doppelbindungen liegt sie zwischen 1677 cm^{-1} und 1664 cm^{-1} [97]. Die Banden bei 1640 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} sind durch die konjugierte Doppelbindung bedingt. Die aufgespaltenen Banden haben im allgemeinen einen Abstand

von 30 cm^{-1}. Das Vorhandensein der Methoxylgruppe wird durch die starke Absorption bei 1110 cm^{-1} belegt.

Das reine 2.4-Dinitrophenylhydrazon gewinnt man durch Adsorptionschromatographie an Kieselgel. Aus 100 mg DNP-Gemisch werden mit Benzol zunächst ca. 12 mg etwas unreines 2.4-Dinitrophenylhydrazon von Dihydro-o-tolylaldehyd eluiert. Die anschließend mit $CHCl_3$ eluierte Hauptmenge (65 mg) erweist sich bei der dünnschichtchromatographischen Prüfung an allen verwendeten Systemen als einheitlich. Die Analysendaten belegen, daß das DNP von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexadien-(2.4)-al-(1) vorliegt. Das UV-Absorptionsspektrum lehnt sich, was Bandenlage und Kurvenform angeht, eng an das DNP des Dihydro-o-tolylaldehyds an und beweist somit die zweifach konjugierte Carbonylfunktion [89,90].

2c) "Dihydro-o-tolylaldehyd"

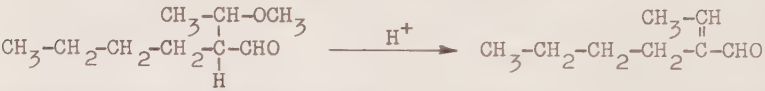
Das zuerst mit Benzol eluierte DNP wird erneut an Kieselgel mit Benzol-Cyclohexan-Gemisch chromatographiert; so erhält man reines Dihydro-o-tolylaldehyd-DNP, das auf Grund der Elementaranalyse, des Schmelzpunkts sowie des UV-Spektrums sich mit Sicherheit zuordnen läßt. Dies ist deshalb von besonderem Interesse, da er die Vorstufe eines echten trimeren Crotonaldehyds darstellt, der dann in der Glykolmonoesterfraktion auftritt und später im einzelnen besprochen wird (s. S. 65).

Hydrierung des "Vorlaufaldehyds"

Frisch destillierter Vorlauf ist mit 8,9 % Pd auf Tierkohle in Methanol leicht hydrierbar. Der Wasserstoffverbrauch ist allerdings wesentlich höher als berechnet und hat keinen scharfen Haltepunkt. Es wird zum Teil über eine 1.4-Addition auch die Carbonylgruppe reduziert. Da ferner die Aldehyde mit Methanoldämpfen flüchtig sind, beträgt die Ausbeute nur etwa 50 %.

Auch hier gelingt eine chromatographische Trennung der 2.4-Dinitrophenylhydrazone. Hierbei wandert die Hauptmenge

(etwa 75 mg von 100 mg) genügend rasch mit Benzol und man isoliert eine in langen Nadeln kristallisierende Substanz, die sich bei der dünnschichtchromatographischen Prüfung in allen verwendeten Systemen als einheitlich erweist. Die Elementaranalyse ergibt, daß das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des 2-n-Butylcrotonaldehyds vorliegt. Aus dem 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanal ist offensichtlich durch Einwirkung der sauren Reagenzlösung Methanol abgespalten worden.



Dies kann hier besonders leicht geschehen, da ein tertiäres C-Atom vorliegt. Außerdem ist die C-H-Bindung durch die Carbonylgruppe polarisiert, sodaß sich der Wasserstoff leicht als Proton abspalten kann.

Unter den gleichen Bedingungen wird auch aus 3-Methoxybutanal nur das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Crotonaldehyds erhalten. Ebenso kann man aus 4-Methoxybutanon-(2) mit sauren oder alkalischen Reagentien sehr leicht Methanol abspalten [98].

3. Glykolmonoesterfraktion

Ein Versuch, durch erneute Molekulardestillation eine Auftrennung zu erzielen, scheiterte. Dazu wurde bei 50 - 60° Badtemperatur die Zutropfgeschwindigkeit so einreguliert, daß ca. 50 % undestilliert blieb. Außer einem geringen Farbunterschied kann man aber zwischen dem Destillierten und dem Undestillierten am Dünnschichtchromatogramm keinen Unterschied in der Zusammensetzung feststellen. Dieser Destillationsrückstand ist keineswegs mit dem "Nachlauf" eines auf übliche Weise fraktionierten Kondensationsansatzes identisch.

6a) Chromatographie der Glykolmonoesterfraktion

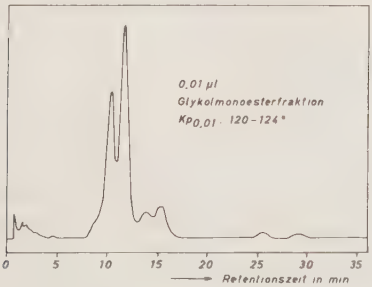
Abzeichnung des Dünnschichtchromatogramms
(verkleinert im Maßstab 1:2)
System: Kieselgel G; Benzol/Essigester (3:1)

Es sind deutlich getrennt 3 Fleckengruppen erkennbar, von denen die mittlere die Hauptmenge ausmacht. In dieser mittleren Hauptgruppe sind deutlich 2 Doppelflecke und ein fünfter erkennbar.

Am besten trennen Benzol-Essigester-Gemische. Benzol-Chloroform-Gemische zeigen für die mittlere Hauptgruppe nur einen Fleck an und täuschen so eine einheitliche Substanz vor, auch hinsichtlich ihrer Polarität.

Gaschromatographie der Glykolmonoesterfraktion

Die Glykolmonoesterfraktion ist an Glaskügelchen vom Durchmesser 0,20 - 0,25 mm, die mit 0,075 bis 0,100 % stationärer Phase, wie z. B. Emulphor O, Apiezonfetten, Siliconfetten und anderen Hochtemperaturphasen belegt sind, unzersetzt gaschromatographierbar.



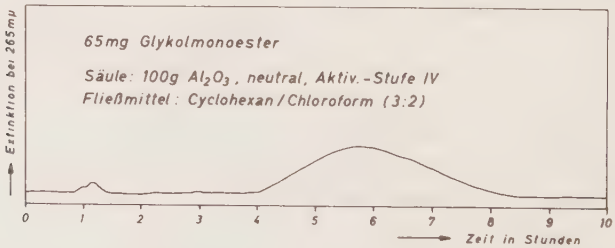
Säule 2m Stahlrohr ∅ 4mm
mit 0,1 % Emulphor O
auf Glasperlen ∅ 0,22mm
Saulentemperatur 171°
Einspritzblock 180°
Stromung 15 ml N_2/min

Für eine solche Hochtemperaturgaschromatographie empfiehlt sich der Einsatz von Edelstahlrohren. Auf diese Weise lassen sich reproduzierbare Gaschromatogramme erzielen, die sich für die kritische Beurteilung aller Trennoperationen

neben der Dünnschichtplatte am besten bewähren. Dieses Beispiel zeigt, daß sich Glasperlen als Trägermaterial für die Gaschromatographie sehr hochsiedender, sehr polarer und chemisch empfindlicher Substanzen hervorragend eignen. Der kritische Moment für die Substanz ist hier der Einspritzblock; ist er über 200° heiß, erhält man ein Pyrolysegaschromatogramm mit ca. 35 Peaks.

3b) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)

Durch Säulenchromatographie der molekulardestillierten Glykolesterfraktion an neutralem Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe IV) mit Cyclohexan-Chloroform-Gemischen gelingt die Isolierung des analysenreinen Isomerengemisches von 2-[(α-Methoxy)-äthyl] hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1). Zur Indizierung der Substanz läuft das Eluat durch eine flache Küvette eines UV-Spektrometers mit Extinktionsschreiber und gelangt anschliessend in einen automatischen Fraktionensammler. Bei konstant gehaltener Wellenlänge (265 mμ) erscheinen dann auf der Zeitachse Extinktionspeaks, die der Konzentration der eluierten Substanz proportional sind:

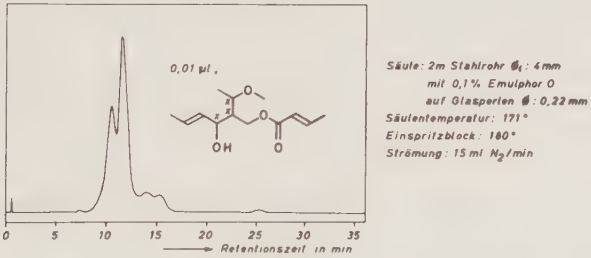


Die Wahl der Lösungsmittel wird hierbei in zweifacher Hinsicht beschränkt. Einmal sollten sie wenigstens bis 250 mμ für ultraviolettes Licht durchlässig sein. Crotonsäureester zeigen bei 250 - 255 mμ eine Absorptionsschulter mit großer Extinktion, sodaß mit empfindlichen Geräten auch noch bei

260 - 265 mμ eine deutliche Absorption meßbar ist. Zum anderen muß das Lösungsmittel ein zur chromatographischen Trennung geeignetes Sorptionsmilieu herstellen.

Bei der Auswahl der Trägermaterialien sind hier die leicht standardisierbaren Aluminiumoxyde dem im allgemeinen substanzschonenderen Kieselgel [92] vorzuziehen. Alle Aluminiumoxyde der Aktiv.-Stufe I zersetzen die Kondensationsprodukte, sodaß nur unentwirrbare Gemische isoliert werden. Bei saurem und basischem Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe IV) besteht die Gefahr, daß ein großer Teil der eingesetzten Ester verseift. Daher empfiehlt es sich, neutrales Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe IV) einzusetzen.

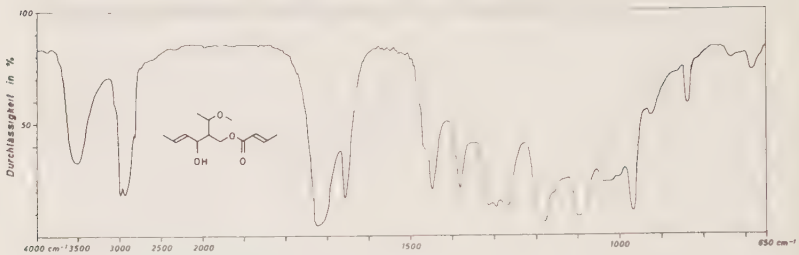
Der gaschromatographische Test des analysenreinen Glykolmonoesters zeigt den mittleren viergipfligen Peak des Ausgangsgemischs an.



Eine weitergehende Auftrennung dieses Isomerengemischs konnte auch nicht durch breite Variation der Chromatographiesysteme erreicht werden. Man kann lediglich eine relative Mengenänderung der einzelnen Komponenten feststellen, wobei dahingestellt sein mag, ob dies durch Stofftrennung oder durch Umlagerung der einzelnen Individuen ineinander bedingt ist. Nach dem Dünnschichtchromatogramm stellt das Präparat die mittlere der drei Fleckengruppen dar.

Neben der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung beweist auch das IR-Spektrum die Struktur des oben

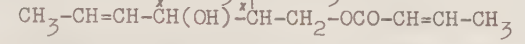
formulierten Glykolmonoesters.



Diskussion:
Bei 3553 cm^{-1} liegt die OH-Valenzschwingung. 3085 cm^{-1} sind die Valenzschwingungen der olefinischen Protonen, bei 2980 cm^{-1}, 2960 cm^{-1} und bei 2920 cm^{-1} sind die der CH_3-, der CH_2- und der CH-Gruppen deutlich erkennbar. Die intensivste Bande bei 1721 cm^{-1} ist der C=O-Valenzschwingung α,ß-ungesättigter Ester zuzuordnen. Bei 1658 cm^{-1} absorbiert die isolierte C=C-Doppelbindung. Bei 1448 cm^{-1} bzw. bei 1380 cm^{-1} sind die asymmetrischen bzw. symmetrischen Methyldeformationen angezeigt. Die CH_2- und CH-Deformationen sind im gleichen Bereich als Schultern ausgebildet. Bei 1312 cm^{-1} folgen die OH-Deformationsschwingungsbanden. Die nach der C=O-Absorption intensivsten Banden bei 1260 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} rühren von der C-O-Einfachbindung α,ß-ungesättigter Ester her. Die Bande bei 1098 cm^{-1} mit der Schulter bei 1120 cm^{-1} gehört zu den C-O-Valenzschwingungen des sekundären Alkohols und der aliphatischen Äthergruppe, doch bleibt die Zuordnung der beiden Absorptionen im einzelnen noch offen. Da aber zwei verschiedene Banden vorhanden sind, belegen sie die Anwesenheit beider funktioneller Gruppen im Molekül. Bei 965 cm^{-1} liegt die Deformationsschwingung transsubstituierter Olefine.

Isomeriemöglichkeiten des Glykolmonoesters

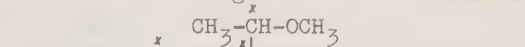
Bereits aus diesen wenigen Ergebnissen geht hervor, daß ein Isomerengemisch von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1) entstanden ist.



(I)

Dafür sind folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. "Esterisomerie", wie sie mit den Aluminiumkomplexen des Nord'schen Arbeitskreises entsteht, ließe, je nachdem ob das Aldol oder der einfache Aldehyd bei der Tischtschenkoreaktion Reduktionsmittel ist, neben der oben formulierten noch folgende Struktur entstehen:



(II)

2. Mit den cis-trans-Isomeren, die durch die beiden Doppelbindungen bedingt sind, wären es dann bereits acht verschiedene Isomere.
3. Da das Molekül drei Asymmetriezentren besitzt, sind allein deswegen acht Individuen bzw. vier Diastereomerenpaare denkbar.

Somit sind also insgesamt 32 verschiedene Isomere mit dem gleichen Kohlenstoffskelett zu berücksichtigen. Inwieweit die Reaktion diese Isomeriemöglichkeiten nun auch tatsächlich benützt, wird an Hand der folgenden Untersuchungen abgegrenzt.

3c) Verseifung der Glykolmonoester

Bei der Verseifung mit wäßriger Lauge findet man als Säure nur Crotonsäure, die durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt mit authentischem Material und IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Die chromatographische Untersuchung der rohen Säure zeigt, daß nur sehr geringe Mengen anderer Säuren vorhanden sein können. Die Flecke von geringerer Intensität sind vermutlich durch Verharzungsprodukte bedingt,

die bei der Alkalibehandlung der ungesättigten Glykole entstanden sind. Die Ausbeute an roher, aber kristalliner Crotonsäure beträgt, bezogen auf die obige Struktur, fast 100 %. Kristallisiert man dieses gelb bis braun gefärbte Rohprodukt einmal um, so findet man nur noch einen Fleck auf der Dünnschichtplatte bei einer Ausbeute von immer noch über 90 % an reiner Crotonsäure.

Die bei einer "Esterisomerie" beteiligte Struktur II schließen folgende Ergebnisse mit Sicherheit aus:

Die gaschromatographische Untersuchung des Verseifungsansatzes beweist, daß Crotylalkohol höchstens in Spuren (unter 0,2 %) anwesend sein kann.

Auch fehlt im IR-Spektrum des Esters die Carbonylabsorption der gesättigten aliphatischen Ester bei 1735 - 1750 cm^{-1}.

Ferner zeigen die durch Oxydation aus den Glykolestern erhaltenen Ketoester (vgl. S. 47) keinerlei Reaktionen, die auf die Anwesenheit von ß-Ketosäureestern schließen lassen, die ja bei einer Beteiligung der Struktur II an der Glykolesterfraktion entstehen müssen.

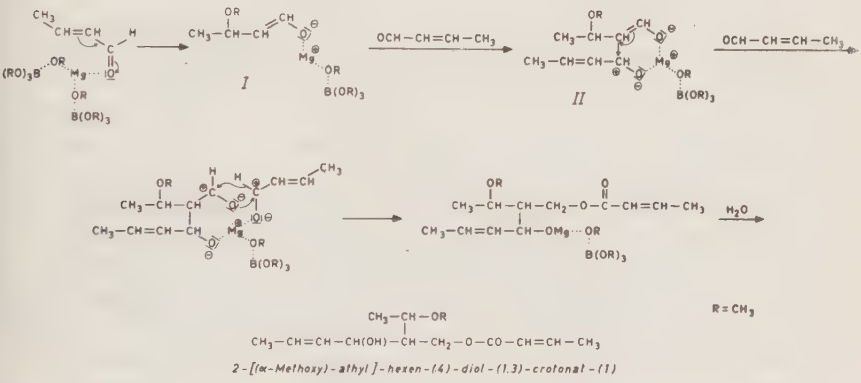
Es sind also nur Crotonsäureester entstanden. Auch hier verlaufen die gemischten Tischtschenkoreaktionen wie bei allen anderen Aldehydkondensationen mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ streng einsinnig. Auch hier sind die Aldole dem einfachen Aldehyd als Hydridacceptor überlegen.

3d) Bildungsweise von
2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)

Bereits aus den bisher nachgewiesenen bzw. isolierten Zwischenstufen und den anderen Befunden kann der Bildungsweg rekonstruiert werden:

Zuerst bildet sich unter Komplexkatalyse über eine 1.4-Addition ein komplexes Enolat des ß-Methoxybutyraldehyds, das sich an ein zweites Molekül Crotonaldehyd unter nukleophilem Angriff an dessen polarisierte Carbonylgruppe zu einem gemischten Aldolat (II) addiert. Das Metallion des

zur Carbonylgruppe ß-ständigen Alkoholats polarisiert diese Carbonylgruppe des Aldolats (II) unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Chelatringes so weitgehend, daß bei der anschließenden Tischtschenkoreaktion mit einem dritten Molekül Crotonaldehyd das Hydridion ausschließlich vom Crotonaldehyd weg zum positiv induzierten Kohlenstoff der Aldolcarbonylgruppe wandert.



2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)

Der Grund für die Selektivität dieser gemischten Tischtschenkoreaktion ist eben darin zu suchen, daß der eine Partner, das Aldolat, bereits vor Ablauf dieser Reaktion eine durch Komplexbildung fixierte Polarisierung erfahren hat. Würde das Hydridion in umgekehrter Richtung als oben formuliert wandern, so müßte sich ja vom bereits zuvor positiv induzierten Kohlenstoff der Aldolatcarbonylgruppe ein Anion ablösen, was natürlich erheblich unwahrscheinlicher ist.

Magnesiumtetramethoxyborat bewirkt also durch Kombination von Michaeladdition, Aldolkondensation und Tischtschenkoreaktion die Entstehung von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1) aus Crotonaldehyd mit einer Ausbeute von ca. 60 % des umgesetzten Aldehyds.

In der Literatur wird bisher nur einmal von einer etwa gleich großen Ausbeute [75] eines definierten Produkts bei einer Selbstkondensation des Crotonaldehyds berichtet. Im allgemeinen bewegt sie sich zwischen 10 und 20 %. Diese spezifische Wirkungsweise des $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ als Kondensationsmittel für Aldehyde ist beim Crotonaldehyd, der Reaktionsmöglichkeiten wie kaum ein anderer Aldehyd besitzt, besonders eindrucksvoll.

Mit der oben formulierten Struktur des Hauptprodukts dieser Reaktion stehen alle folgenden Umsetzungen in Einklang.

3e) Hydrogenolyse der Glykolmonoester

Wesentlich schonender als die Verseifung mit wäßriger Lauge für die ungesättigten Glykole ist die Hydrogenolyse mit komplexen Hydriden. Arbeitet man mit $LiAlH_4$ bei Raumtemperatur, so entstehen aus dem Säureanteil der Ester neben trans-Crotylalkohol auch wesentliche Mengen von n-Butanol, dessen Bildung bei den von Schwarzkopf [99] angegebenen Bedingungen bei -70° weitgehend unterbleibt. Hierbei erhält man nur trans-Crotylalkohol, der durch Elementaranalyse und IR-Spektrum eindeutig identifziert wird. Er erweist sich an einer leistungsfähigen Trennsäule mit über 10 000 theoretischen Böden als einheitlich, womit die Anwesenheit von cis-Crotylalkohol und von ß-Methoxybutanol auszuschließen ist.

ß-Methoxybutanal kann bei unserer Tischtschenkoreaktion nicht mit Crotonaldehyd konkurrieren. Es entsteht während der Reaktion nur als Enolat und ist nicht in freier Form zugegen; als Enolat stellt es ein geradezu ideales Agenz für eine Aldolkondensation dar, um Tischtschenkoreaktion eingehen zu können, müßte es erst hydrolysieren.

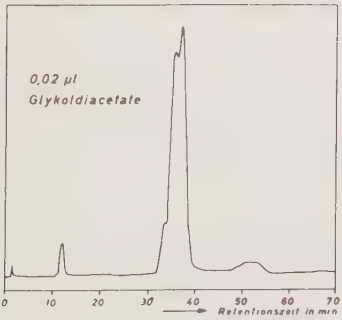
Weder der eingesetzte reine trans-Crotonaldehyd noch der daraus entstehende Crotonsäureester erfahren also bei der

Tischtschenkoreaktion eine Umlagerung in die cis-Form, da ja bei der Hydrogenolyse nur trans-Crotylalkohol entsteht. Dies ist überraschend. Cis-Crotonaldehyd ist zwar bisher nicht bekannt geworden [100], wohl aber die cis-Formen des Alkohols und der Säure. Es wäre nun eigentlich zu erwarten, daß eine Reaktion, die am π-Elektronensystem der α,β-ungesättigten Carbonylgruppe angreift, cis-trans-Gemische der resultierenden Strukturen hervorruft.

3f) Glykoldiacetate

Die hochsiedenden, ungesättigten Glykole kann man durch einfaches Stehenlassen mit dem zehnfachen Überschuß von Acetanhydrid und der gleichen Menge trockenen Pyridins bei Zimmertemperatur mit Ausbeuten über 80 % verestern, ohne Allylumlagerungen befürchten zu müssen.

Diese hochsiedenden Ester sind an Säulen mit Glasperlen als Trägermaterial bei einer Temperatur, die ihrem Hochvakuumsiedepunkt entspricht, gut gaschromatographierbar.

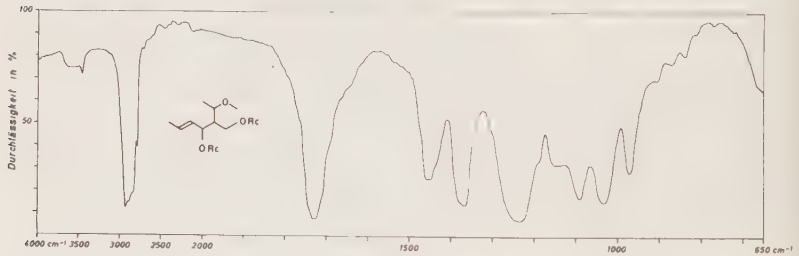


Säule: 4m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm, innen versilbert, mit 0,075 % Ucon auf Glasperlen Ø: 0,28mm
Säulentemperatur: 142°
Einspritzblock: 160°
Strömung: 15ml N_2/min

Das Bild der Gesamtfraktion gleicht dem der Glykolmonoester. Der mittlere mehrgipflige Peak macht hier ebenfalls ca. 85 - 92 % der Gesamtmenge aus. Man kann ihn durch wiederholtes Fraktionieren über eine wirksame Füllkörperkolonne frei von den anderen Substanzen als analysenreines Isomeren-

gemisch von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-diacetat-(1.3) isolieren, wobei man die bei der Fraktionierung fortschreitende Abreicherung der Nebenprodukte gaschromatographisch verfolgt. Bei der katalytischen Hydrierung erhält man nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff das gesättigte Glykoldiacetat, das mit dem auf andere Weise (vgl. S. 46) aus dem Kondensationsprodukt gewonnenen 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-diacetat identisch ist.

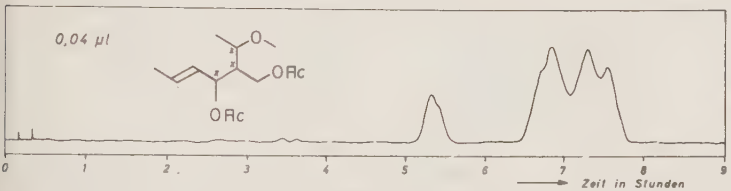
Das IR-Spektrum belegt ebenfalls diese Struktur:



Diskussion:

Das Fehlen der OH-Absorption zeigt die vollständige Veresterung der Glykole an. Alle im Molekül vorhandenen C-H-Valenzschwingungen sind erkennbar. Die C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung ist bei 3005 cm^{-1} als Schulter erkennbar, bei 2980 cm^{-1}, 2960 cm^{-1} und 2890 cm^{-1} folgen die CH_3-, CH_2- und CH-Gruppen. Die intensive Carbonylabsorption der beiden Acetylgruppen bei 1735 cm^{-1} überdeckt die Bande der C=C-Doppelbindung und läßt sie nur als Schulter bei 1650 cm^{-1} sichtbar werden. Von 1460 - 1350 cm^{-1} folgen die C-H-Deformationen. Die stärkste Absorptionsbande des Moleküls zeigen die C-O-Einfachschwingungen der Acetylgruppen bei 1230 cm^{-1}. Die starke Bande bei 1090 cm^{-1} gehört zur C-O-C-Valenzschwingung der Methoxylgruppe. Die Deformationsschwingung der trans-Olefine liegt bei 965 cm^{-1}.

Die so rein gewonnene Hauptfraktion trennt eine 10 m lange Säule, die für chemisch ähnliche, einheitliche Substanzen eine theoretische Bödenzahl von 3700 - 4200 zeigt, noch weiter auf.



Säule: 10m Cu-Rohr Ø, 4mm, innen versilbert, mit 0,075 % Ucon auf Glasperlen Ø: 0,22mm
Saulentemperatur: 104° Einspritzblock. 145° Strömung: 15 ml N_2/min

Es sind 4 Maxima und 2 Schultern deutlich erkennbar. Somit ist experimentell erwiesen, daß mindestens 6 Individuen am Isomerengemisch beteiligt sind. 3 Asymmetriezentren im Molekül können aber nur 4 verschiedene Racemate bedingen, also müssen auch cis-Isomere vorhanden sein.

Bei der Aldolkondensation wird also der nukleophil angegriffene trans-Crotonaldehyd so stark aktiviert, daß eine cis-trans-Umlagerung an der zum Reaktionszentrum 2.3-ständigen Doppelbindung resultiert. Im Gegensatz dazu tritt bei der Tischtschenkoreaktion, die der gleiche Katalysator gleich anschließend an die Aldolkondensation am anderen Ende des Moleküls bewirkt - wie oben gezeigt - keine cis-trans-Umlagerung auf.

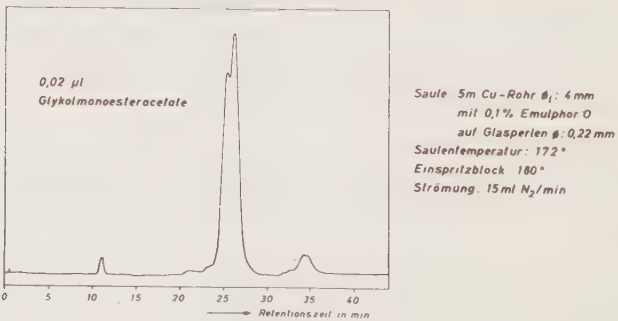
3g) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)-acetat-(3)

Am schnellsten gelangt man zu präparativen Mengen eines analysenreinen Derivats des Hauptprodukts, wenn man die Glykolmonoester selbst in der bereits bei den ungesättigten Diolen bewährten Weise mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verestert und die in hoher Ausbeute erhaltenen Mo-

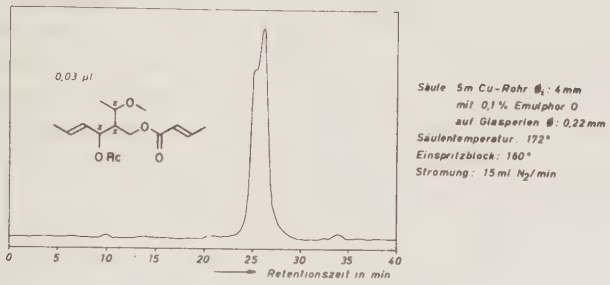
noacetate fraktioniert. Bereits nach zwei- bis dreimaligem Destillieren über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fällt ein farb- und geruchloses Öl an, das nach C-H-Bestimmung und Molekulargewicht die erwartete Zusammensetzung eines 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)-acetat besitzt.

Auch hier haben sich die Glasperlen als Träger der stationären Phase bei der Gaschromatographie hervorragend bewährt. Man kann gerade bei diesen hoch siedenden und thermisch nicht sehr belastbaren Körpern an einer 5 m Säule immerhin 1400 - 1500 Trennstufen für den zweigipfligen Peak des 8-Isomerengemischs erzielen. Bei einheitlichen Substanzen ähnlicher Struktur erhält man bei gleichen Bedingungen natürlich wesentlich größere Bödenzahlen, etwa 2000 - 2800. Damit kann man rasch und ohne größeren experimentellen Aufwand quantitativ bestimmen, ob und inwieweit eine beliebige Trennoperation erfolgreich ist. Es ist also hier gewährleistet, daß in der analysierten und weiter umgesetzten Fraktion keine wesentlichen Mengen anderer Strukturen mehr vorhanden sind.

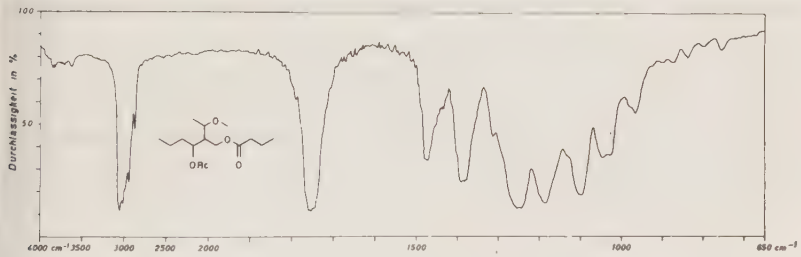
Gaschromatogramm der Gesamtfraktion der Monoacetate:



Gaschromatogramm der mittleren Fraktion nach dreimaligem Destillieren:



IR-Spektrum:

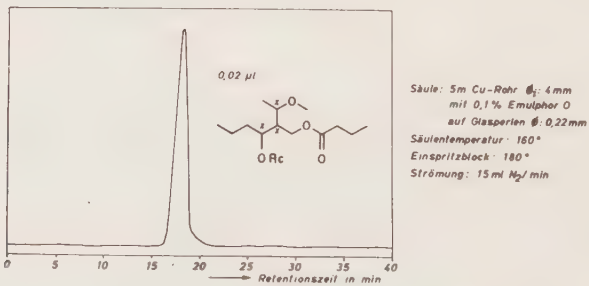


Diskussion:

Die Abwesenheit der OH-Banden beweist, daß vollständig verestert wurde. Bei 3020 cm^{-1} ist die C-H-Valenzschwingung der Doppelbindung als Schulter erkennbar. Die CH_3-, CH_2- und CH-Streckschwingungen absorbieren jeweils bei 2980 cm^{-1}, 2960 cm^{-1} und 2890 cm^{-1}. Die Carbonylbande der normalen gesättigten Ester bei 1745 cm^{-1} ist der Acetylgruppe, die der α,ß-ungesättigten Ester bei 1725 cm^{-1} der Crotonsäureestergruppe zuzuordnen. Die relativ starke Bande bei 1658 cm^{-1} ist durch die C=C-Doppelbindung bedingt. Von 1480 cm^{-1} bis 1370 cm^{-1} folgen Deformationsschwingungen, und zwar bei 1452 cm^{-1} die asymmetrischen

und bei 1380 cm^{-1} die symmetrischen C-(CH_3)-Deformationsschwingungen, die der CH_2-Gruppen bei 1475 cm^{-1} und 1465 cm^{-1}. Die Bande bei 1320 cm^{-1} kann man der C-(CH)-Deformation zuordnen. Die intensive Absorption bei 1245 cm^{-1} gehört zur C-O-Streckschwingung der Acetylgruppe. Die C-O-Einfachbindung α,ß-ungesättigter Ester zeigt zwei Banden, die hier bei 1280 cm^{-1} und bei 1175 cm^{-1} liegen. Die Methoxylgruppe wird durch die starke Absorption bei 1103 cm^{-1} belegt. Die Knickschwingung der trans-Olefine erscheint bei 968 cm^{-1} als starke Bande.

Bei der katalytischen Hydrierung verbraucht der ungesättigte Diester die berechnete Menge an Wasserstoff und geht in 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)-acetat-(3) über. Sein Gaschromatogramm zeigt an bis zu 5 m langen Glasperlensäulen immer nur einen Peak, der zwar nicht vollkommen symmetrisch ist, aber keinerlei Schultern erkennen läßt. Jedoch bereits aus diesem Chromatogramm kann man schließen, daß ein Isomerengemisch vorliegt, da chemisch ähnliche, aber einheitliche Körper unter den gleichen Bedingungen wesentlich mehr - etwa 2300 - 2500 - theoretische Böden zeigen, während hier nur etwa 1400 erreichbar sind.

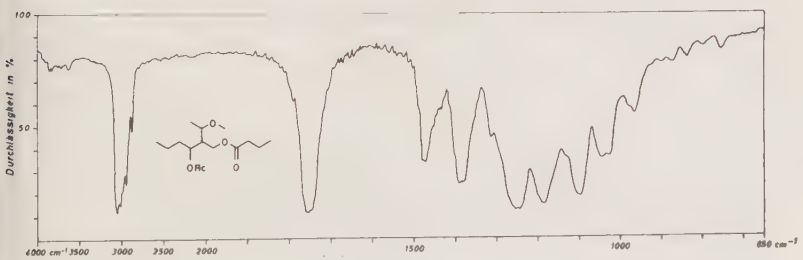


Die vier nebeneinander vorliegenden Diastereomerenpaare werden erst von selektiven Säulen mit etwa dem fünffachen an theoretischen Böden aufgetrennt. Man kann aber nicht

durch einfaches Verlängern der Säulen beliebig hohe Trennstufenzahlen erzielen. Bei Glasperlensäulen, die wesentlich länger als 10 m sind, nimmt die Gesamtbödenzahl im allgemeinen wieder ab. So verlassen sonst gut trennbare Substanzen ein 30 m langes Trennrohr erst nach unverhältnismäßig längerer Zeit, schlecht getrennt, mit starkem Tailing und mit nur einigen hundert Trennstufen. Das hat verschiedene Gründe. Einmal ist auch bei Glasperlen der Strömungswiderstand so groß, daß bei einer Länge von 30 m 4 atü Eingangsdruck erforderlich sind. Die daraus resultierende Expansion des Trägergases führt natürlich zur Zonenverbreiterung. Vor allem aber scheinen die Adsorptionserscheinungen an der Metallwandung und am Glas so stark überhand zu nehmen, daß von einer richtigen Verteilungschromatographie nicht mehr die Rede sein kann, zumal Glasperlensäulen nur mit etwa 10 - 20 g belastbar sind.

Der auffällige Unterschied, daß das "ungesättigte Glykolmonoesteracetat" einen zweigipfligen Peak, die hydrierte Verbindung aber nur ein Maximum ohne irgendeine Unstetigkeitsstelle zeigen, unterstreicht, daß auch cis-Isomere beteiligt sind. Ebenso weisen auch die Dünnschichtchromatogramme der entsprechenden hydrierten Substanzen stets weniger Flecke auf als die unhydrierten.

Nach Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum ist die Struktur des 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)-acetat-(3) gesichert:



Diskussion:
CH_3-, CH_2- und t-C-H-Valenzschwingungen sind jeweils bei 2965 cm^{-1}, 2930 cm^{-1} und 2895 cm^{-1} erkennbar. Bei 1745 cm^{-1} absorbiert die Carbonylgruppe aliphatischer gesättigter Ester. Bei 1470 cm^{-1} folgen die asymmetrische, sowie die beiden gleich starken symmetrischen C-CH_3-Deformationsbanden bei 1385 cm^{-1} und 1368 cm^{-1}. Die Schulter bei 1480 cm^{-1} kann der Methylengruppendeformation zugeordnet werden. Die C-O-Einfachbindung der Acetylgruppe absorbiert bei 1250 cm^{-1}, bei 1170 cm^{-1} die des Buttersäureesters. Die Anwesenheit der Methoxylgruppe sichert die starke Bande bei 1095 cm^{-1}.

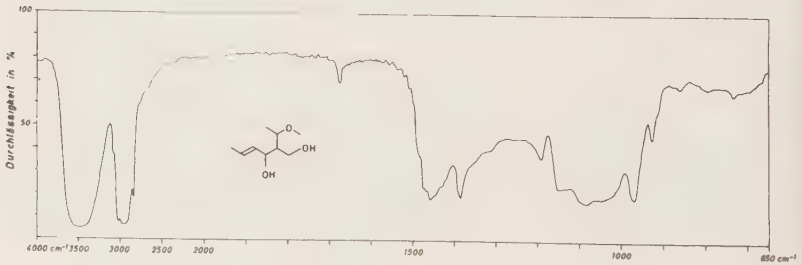
Man kann die Substanz auch rein erhalten, wenn man das Kondensationsprodukt zuerst hydriert, dann acetyliert und erst auf dieser Stufe die Nebenprodukte durch sorgfältiges Fraktionieren entfernt.

3h) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)

Über die relativ leicht zugänglichen "Glykolmonoesteracetate" gelangt man am besten zum reinen Diol, das die Alkoholkomponente der bei der Kondensation entstehenden Crotonsäureester darstellt.

Bei der Hydrogenolyse des ungesättigten Diesters mit $LiAlH_4$ fällt analysenreines 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3) als farbloses Öl an, das keinerlei Tendenz zur Kristallisation zeigt.

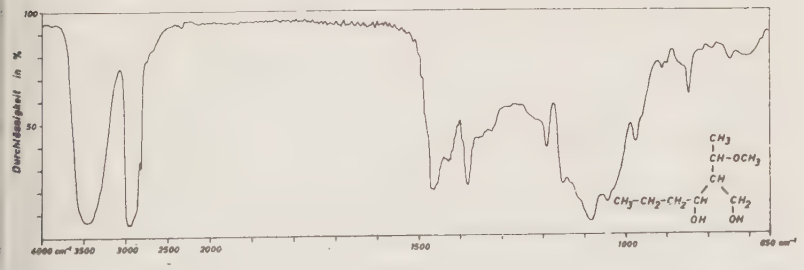
Aus seinem IR-Spektrum sind seine charakteristischen funktionellen Gruppen entnehmbar:



Diskussion:
Die intensive OH-Absorption mit dem Maximum bei 3480 cm^{-1} ist durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung nach längeren Wellen verschoben. Die C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung ist bei 3010 cm^{-1} als Schulter deutlich ausgeprägt. Es folgen die übrigen CH-Valenzschwingungen von 2980 cm^{-1} bis 2890 cm^{-1}. Die C=C-Doppelbindung erscheint bei 1670 cm^{-1}. Nach dem Bereich der C-H-Deformationen von 1480 cm^{-1} bis 1380 cm^{-1} folgen die C-O-Einfachschwingungen der Alkohole und der Äther. Die Absorptionen der sekundären OH-Gruppe und der Methoxylgruppe überlappen sich praktisch vollständig, dagegen kann die Schulter bei 1050 cm^{-1} dem primären Alkohol zugeordnet werden.

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)

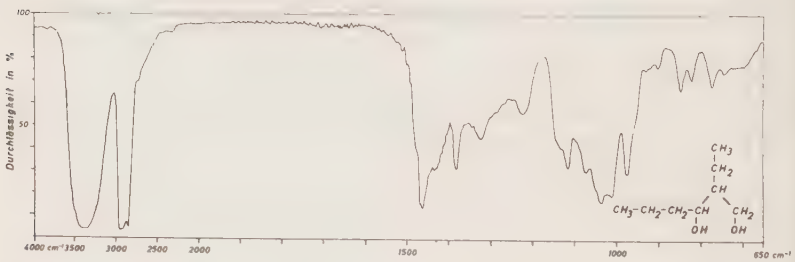
Durch katalytische Hydrierung dieses eben beschriebenen ungesättigten Glykols oder durch Hydrogenolyse des hydrierten Glykolmonoesteracetats oder auch durch Spaltung des cyclischen Acetonketals mit wäßriger Säure gelangt man zu 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) mit jeweils identischen IR-Spektren:



Diskussion:
Das IR-Spektrum ist im wesentlichen analog zum ungesättigten Diol. Natürlich fehlen die Banden, die von der Doppelbindung herrühren. Da nach der Hydrierung wegen des Aus-

scheidens der Doppelbindungsisomerie wesentlich weniger Individuen vorliegen, sind auch die Deformations- und Gerüstschwingungen besser aufgelöst und können teilweise zugeordnet werden. Die OH-Streckschwingung ist durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung nach längeren Wellen verschoben und erscheint bei 3460 cm^{-1} als scharfe Bande. C-H-Streckschwingungen folgen mit gleicher Lage, doch besser aufgelöst als bei den ungesättigten Diolen von 2980 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1}. Die symmetrischen Methylen- und die Methylgruppendeformationen erscheinen bei 1475 cm^{-1} und 1465 cm^{-1}. Die asymmetrische Methyldeformation absorbiert bei 1375 cm^{-1}. Die für primäre Alkohole charakteristische Bande bei 1045 cm^{-1} ist deutlich ausgeprägt. Die Schwingung für sekundäre Alkohole ist durch die starke Absorption der Methoxylgruppe bei 1088 cm^{-1} teilweise überdeckt, sodaß sie nur als Schulter bei 1120 cm^{-1} erscheint.

Den Beweis dafür liefert das zum Vergleich herangezogene IR-Spektrum des 2-Äthylhexandiol-(1.3):



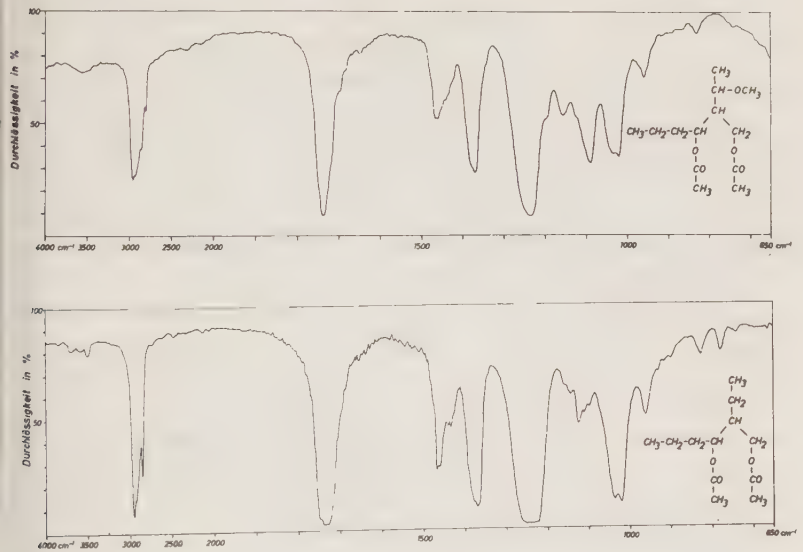
Es unterscheidet sich im wesentlichen nur durch das Fehlen der Ätherschwingung. Die für primäre (1045 cm^{-1}) und für sekundäre (1118 cm^{-1}) Alkohole charakteristischen Banden sind hier deutlich zu beobachten.

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-diacetat

Einen weiteren Beweis für die formulierte Struktur des 1.3-Glykols erbrachte die Reindarstellung seines Diacetats

durch Veresterung der zwei Hydroxylgruppen mit Isopropenylacetat. Es ist mit dem durch Hydrieren des ungesättigten Diacetats erhaltenen Produkt nach dem IR-Spektrum identisch, erweist sich an den üblichen Kieselgursäulen mit Succinpolyester oder Siliconöl als einheitlich und besitzt die für seine Struktur erforderliche molekulare Zusammensetzung.

Das IR-Spektrum von 2-Äthylhexandiol-(1.3)-diacetat unterscheidet sich auch hier nur durch das Fehlen der Ätherschwingung bei 1090 cm^{-1}:



Diskusion:
Zwischen 2960 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} sind die C-H-Streckschwingungen. Bei 1735 cm^{-1} absorbiert die Carbonylgruppe aliphatischer gesättigter Ester. Die starke Bande bei 1235 cm^{-1} gehört zur C-O-Einfachschwingung der Acetylgruppe.

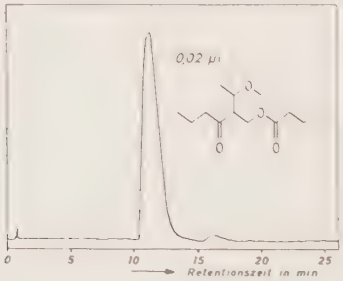
3i) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanon-(3)-ol-(1)-butyrat-(1)

Nach dem Hydrieren der Glykolester liegen nur Ester der Buttersäure vor, wie die Verseifung mit wässriger KOH zeigt.

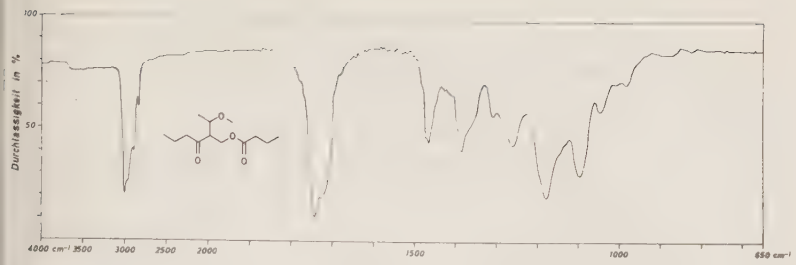
Die Identifikation erfolgte in der bei der Crotonsäure beschriebenen Weise.

Nach der vorzüglichen Oxydationsmethode von H. C. Sarett mit dem Chromsäure-Pyridin-Komplex erhält man aus den hydrierten Glykolmonoestern mit über 70 % Ausbeute die entsprechenden Ketoester, die keinerlei Aldehydreaktionen geben. Damit ist erwiesen, daß im Glykolmonoester die primäre Hydroxylgruppe mit Crotonsäure, bzw. nach dem Hydrieren mit Buttersäure verestert ist. Das Oxydationsprodukt gibt aber auch keinerlei Enolreaktionen, womit die Anwesenheit von ß-Ketosäureestern (vgl. S. 34) auszuschließen ist.

Das Gaschromatogramm der Gesamtreaktionsprodukte zeigt das erwartete Bild einer Dreiergruppe. Der mittlere Peak, der weit über 80 % der Gesamtmenge ausmacht, wird durch wiederholtes Fraktionieren frei von den Nebenprodukten erhalten und weist sich aufgrund seiner molekularen Zusammensetzung und seines IR-Spektrums als 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanon-(3)-ol-(1)-butyrat aus.



Säule 2m Cu-Rohr Ø$_i$ 4mm, innen versilbert, mit 0,1% Ucon auf Glasperlen Ø 0,22mm
Saulentemperatur: 120°
Einspritzblock 150°
Strömung: 15ml N_2/min



Diskussion:
Die CH_3-, CH_2- und C-H-Streckschwingungen sind gut aufgelöst und erscheinen bei 2970 cm^{-1}, 2930 cm^{-1} und 2890 cm^{-1}. Die Carbonylgruppe des Buttersäureesters absorbiert bei 1745 cm^{-1}. Die starke Bande bei 1723 cm^{-1} beweist eindeutig die Anwesenheit einer gesättigten, aliphatischen Ketogruppe. Nach den C-H-Deformationsschwingungen bei 1465 cm^{-1} und bei 1385 cm^{-1} folgen die C-O-Einfachschwingungen. Die Bande bei 1250 cm^{-1} ist der Ketogruppe zuzuordnen. Die C-O-Valenzschwingung des Buttersäureesters manifestiert sich in der starken Bande bei 1180 cm^{-1}. Die Anwesenheit der Methoxylgruppe wird durch die Absorption bei 1095 cm^{-1} belegt.

3k) Acetonketale der Glykole

Auch bei den hydrierten Glykolestern ist die schonendere Hydrogenolyse mit $LiAlH_4$ der Verseifung mit wäßrigem Alkali vorzuziehen. Dabei fällt zunächst eine Fraktion an, die sich bei der gaschromatographischen Untersuchung als reines n-Butanol erweist. Nach wenig Zwischenlauf wird in über 80 % Ausbeute eine hochsiedende Glykolfraktion erhalten, an der 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) in 4 Diastereomerenpaaren zu mindestens 85 % beteiligt ist.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}{}^{x}CH(OH)\text{-}{}^{x1}CH(CH_3\text{-}{}^{x}CH\text{-}OCH_3)\text{-}CH_2OH$$

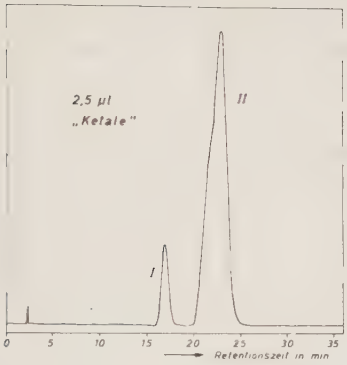
Dieses Glykol zeigt folgende Reaktionen, die seine Konstitution eindeutig beweisen:

1. Mit Hilfe der Zerewittinoffbestimmung lassen sich 2 acide Wasserstoffatome bestimmen. Ferner bildet es ein definiertes Diacetat, das mit dem auf anderem Weg aus dem Kondensationsprodukt erhaltenen identisch ist.
2. Die Glykole erweisen sich gegenüber Perjodsäure als beständig. Damit ist die Anwesenheit von 1.2-Diolen auszuschließen.
3. 1.3-Diole geben mit Aldehyden und Ketonen leicht cyclische Acetale oder Ketale [102]. Auch hier wird mit Aceton und einer Spur Toluol-p-sulfosäure in ca. 70 % Ausbeute eine Ketalfraktion erhalten. Andere 1.3-Diole setzen sich unter den gleichen Bedingungen laut Literaturangaben maximal zu 80 % um [102].

Damit wird also sehr wahrscheinlich, daß an die 90 % der Ausgangssubstanz aus 1.3-Diolen besteht. Die von M. Maurer [10] vorgeschlagene Reaktionsfolge für die Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$, wonach zunächst Aldolkondensation eintreten soll und dann Methanol an die konjugierte Doppelbindung des Crotonaldols addiert werde, scheidet damit aus, da in diesem Fall ein 1.5-Diol entstehen müßte. Die Ketalisierung entscheidet eindeutig zugunsten eines 1.3-Glykols. Im Folgenden werden Reindarstellung und Stereochemie dieses Acetonketals besprochen.

Reindarstellung der Ketale

Das Gaschromatogramm der Ketalfraktion zeigt an verschiedenen, bis zu 6 m langen Kieselgursäulen, z. B. mit Glycerintri-ß-cyanäthyläther oder Polyäthylenglykol, immer nur 2 Peaks. An gut wirksamen Kieselgursäulen ist am Hauptpeak eine Schulter erkennbar, die anzeigt, daß er ein Gemisch mehrerer Komponenten darstellt. Dies erklärt auch den auffälligen Befund, daß sich für den kleineren Vorpeak stets wesentlich mehr Trennstufen errechnen als für den Hauptpeak, der bei den verschiedenen Ansätzen 90 - 96 % der Gesamtmenge ausmacht.



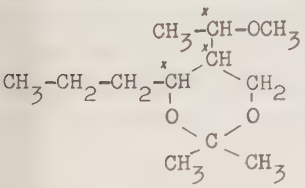
4 m; 15 % Polyäthylenglykol (MG > 4000; BASF) auf Kieselgur (Merck)
Säulentemperatur: 150°
Strömung: 100 ml He/min

Diese cyclischen Acetonketale stellen die am niedrigsten siedenden Derivate der Diole dar, die noch die gleichen 3 Asymmetriezentren der ursprünglichen Glykolmonoester enthalten; ihre Reindarstellung erscheint somit besonders lohnend. Dies gelingt durch präparative Gaschromatographie z. B. an einer 6 m langen Siliconöl-SE-30-Säule oder an einer 4 m langen Polyäthylenglykolsäule. Die Hydrolyse der so rein erhaltenen Ketale liefert dann auch die reinen Diole.

Die einzelnen Fraktionen erweisen sich bei der nachfolgenden Prüfung als einheitlich. Bei "Ketal I", das zu 4 - 8 % am Gemisch beteiligt ist, muß die Trennung allerdings einmal wiederholt werden, was natürlich mit beträchtlichem Substanzverlust verbunden ist.

"Ketal II"

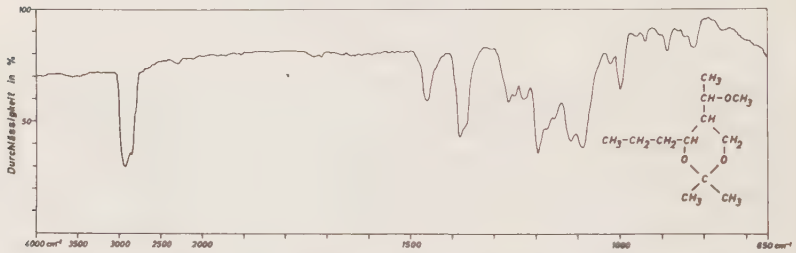
"Ketal II" ist das Acetonketal des 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3). Es besitzt die für seine Konstitution erforderliche molekulare Zusammensetzung. Bei seiner Spaltung mit verdünnter wäßriger Salzsäure entsteht 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3), das mit dem durch Hydrogenolyse des acetylierten und hydrierten Glykolmonoesters



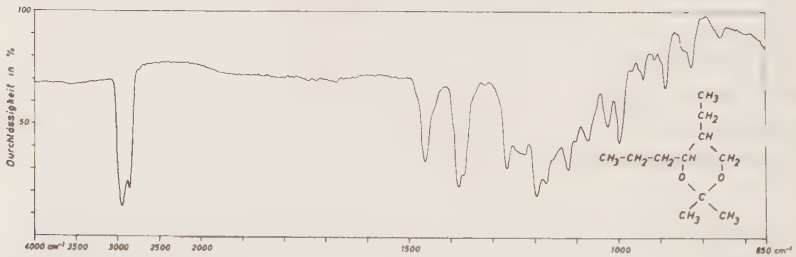
erhaltenen Diol infrarotspektroskopisch identisch ist. Dieses durch Spalten des cyclischen Ketals dargestellte Diol liefert beim Verestern mit Isopropenylacetat das gleiche Diacetat, das durch Hydrieren des analysenreinen 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-diacetat entsteht.

Das gleichzeitig bei der Spaltung gebildete Aceton wird als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt und durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse und Dünnschichtchromatogramm eindeutig identifiziert.

IR-Spektrum des Acetonketals von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3):



IR-Spektrum des Acetonketals von 2-Äthylhexandiol-(1.3):



Diskussion:

Bei 2940 cm^{-1} liegen die C-H-Streckschwingungen als stark ausgebildete Bande. Die deutliche Schulter bei 2820 cm^{-1} gilt als Charakteristikum für die Acetalgruppierung. Die starke Absorption bei 1090 cm^{-1} beweist die Anwesenheit

der Methoxylgruppe. Die übrigen zahlreichen Banden lassen sich nicht sicher zuordnen, zumal Vergleichsspektren eines vierfach substituierten m-Dioxanderivates in der Literatur kaum zu finden sind. Nach E. Bergmann und S. Pinchas [104] treten bei cyclischen Ketalen 4 Banden zwischen 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} auf.

Die oben formulierte Konstitution wird wieder durch das zum Vergleich herangezogene IR-Spektrum des Acetonketals von 2-Äthylhexandiol-(1.3) bewiesen. Es unterscheidet sich vom Spektrum von "Ketal II" praktisch nur durch das Fehlen der Ätherschwingung. Die anderen Banden, auch die Deformations- und Gerüstschwingungsbanden, sind, was die Lage angeht, in beiden Spektren gleich, aber auch hinsichtlich der relativen Intensitäten bestehen nur geringe Unterschiede. Damit gilt als erwiesen, daß beide Verbindungen das gleiche Kohlenstoffgerüst haben. Das Acetonketal von 2-(Methoxymethyl)-pentandiol-(1.3) [15], das sich von "Ketal II" nur durch das Fehlen zweier Methylgruppen unterscheidet, zeigt bereits ein wesentlich verschiedenes Spektrum.

4. Stereochemie der Aldehydkondensationen mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$

Die cyclischen Acetonketale der Alkoholkomponenten der Glykolmonester beinhalten noch alle Asymmetriezentren der Ausgangsprodukte und zeichnen als flüchtige Derivate unverfälscht die Stereochemie der Glykolmonoester nach. Bei den Kondensationsprodukten der ungesättigten Aldehyde kann man dabei zur Vermeidung von Komplikationen durch cis-trans-Isomerie oder durch Allylumlagerungen von den entsprechenden hydrierten Derivaten ausgehen. Diese cyclischen Ketale sind sehr leicht zugänglich, aber auch leicht wieder in die Ausgangssubstanzen spaltbar und stellen als flüchtige, relativ unpolare und thermostabile Körper die beste Probeform für die Gasverteilungschromatographie dar, mit deren Hilfe man heute die höchsten Trennleistungen für derartige Probleme erzielen kann.

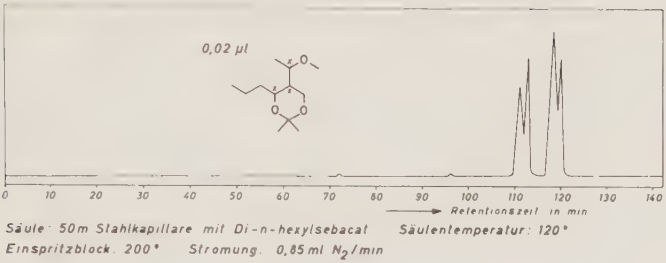
Hierbei werden an die Säulen die höchsten Anforderungen gestellt, denen die üblichen gepackten Säulen mit Kieselgur oder Ziegelmehl als Trägermaterial in keiner Weise genügen. Hohe Trennleistungen kann man einmal durch ein möglichst häufiges Einstellen des Verteilungsgleichgewichts, was sich in einer möglichst hohen Zahl der theoretischen Böden manifestiert, erreichen, zum anderen aber auch durch einen für die verschiedenen Komponenten des zu trennenden Gemisches möglichst verschiedenen Verteilungskoeffizienten, d. h. durch eine möglichst hohe Selektivität der stationären Phase.

4a) Trennungen mit Kapillarsäulen

Nach der erstgenannten Methode arbeiten die Kapillarsäulen nach Golay, die wegen ihres äußerst geringen Strömungswiderstandes in beliebiger Länge verwendbar sind und auf diese Weise die höchsten Trennstufenzahlen ergeben. Sie sind bei ziemlich kurzer Lebensdauer nur mit einigem Aufwand zugänglich und können nicht in jedem Laboratorium selbst hergestellt und belegt werden; sie sind aber auch mit grundsätzlichen Nachteilen behaftet. So ist es bis heute noch nicht möglich, stark polare stationäre Phasen wie z. B. Nitrile, die für sehr viele Trennprobleme hohe Selektivität zeigen, auf die Metall- oder Glasoberflächen der Kapillaren als spreitenden, temperaturstabilen Film aufzubringen. Auch müssen die aufgegebenen Proben relativ flüchtig sein, da die Stabilität des Filmes auch bei unpolaren und mittelpolaren Phasen bei hoher Temperatur nicht gewährleistet ist. Außerdem liegen die Retentionszeiten an Kapillarsäulen, soll ihre Trennleistung ausgenutzt werden, im allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie an gepackten Kieselgursäulen.

So erbringt ein Kapillarchromatogramm des aus den Selbstkondensationsprodukten des Crotonaldehyds erhaltenen "Ketals II" den Beweis dafür, daß tatsächlich alle vier denkbaren Racemate in vergleichbarer Menge nebeneinander vorliegen und erklärt somit in befriedigender Weise die bei allen Untersuchungen aufgetretenen Hinweise auf die Mehrheitlich-

keit der analysierten Substanzen:



Säule: 50m Stahlkapillare mit Di-n-hexylsebacat Säulentemperatur: 120°
Einspritzblock: 200° Strömung: 0,85 ml N_2/min

Dieses Chromatogramm zeigt in mehrerlei Hinsicht die obere Grenze der Leistungsfähigkeit der Kapillarsäulen auf. Einmal stellt die zur Chromatographie der bei etwa 105° und 11 Torr siedenden Substanz erforderliche Arbeitstemperatur von 120° gleichzeitig die obere Grenze der thermischen Belastbarkeit dieser Säule dar. Ferner dürfte der hier als stationäre Phase dienende Ester wohl eine der polarsten Substanzen darstellen, die noch auf Metallkapillaren in Form eines spreitenden Filmes aufgebracht werden können. Dieser Ester zeigt aber nicht die zur vollständigen Trennung des tetraracemischen Ketals ausreichende Selektivität, obwohl natürlich die Zahl der theoretischen Böden zwischen 30 - 90 000 ausgezeichnet hoch ist. Bei Glaskapillaren ist man hinsichtlich der verwendbaren Phasen noch weit stärker eingeschränkt, weil man neben Kohlenwasserstoffen und Siliconen nur noch mittelpolare Polyäther verwenden kann [105, 106].

4b) Hochleistungstrennsäulen mit Chromosorb G

Chromosorb G, ein Handelspräparat einer ausgeglühten und gewaschenen Diatomeenerde, eignet sich ausgezeichnet als Trägermaterial für die analytische Gaschromatographie. Wegen seines geringen Strömungswiderstandes kann man Säulen bis zu 10 m und länger betreiben, wobei auch hier wie bei den Glasperlen die optimale Länge bei etwa 10 m liegt. So zeigte eine 15-m-Säule keine bessere Trennung als ein 10 m

langes Rohr, das bei gleicher Fülltechnik hergestellt wurde.

Chromosorb G besitzt offenbar nicht mehr die vielen verästelten Kanäle wie das übliche Kieselgur, sondern hat mit ihm hauptsächlich nur noch die rauhe Oberfläche gemeinsam, womit eine gleichmäßigere Schichtdicke der stationären Phase bewirkt wird. Es unterscheidet sich hierin auch wesentlich von den Glasperlen, bei denen die Belegung an den Berührstellen der Kügelchen zusammenfließt und, um einen Vergleich zu gebrauchen, wie ein durch das Trägermaterial stationär gehaltener Nebel in der Säule vorliegt.

Diese verschiedenartige Haftung der stationären Phase bedingt auch die wechselnden Größenordnungen der optimalen Belegung der einzelnen Trägermaterialien.

	Glasperlen Ø 0,22 mm	Chromosorb G	Kieselgur
optimale Belegung	0,08 - 0,10 %	ca. 1 %	ca. 15 %

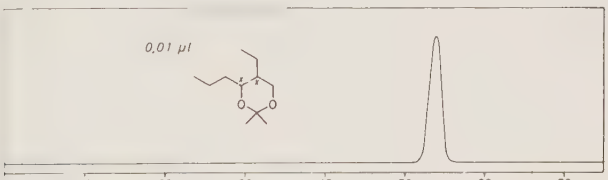
Mit Chromosorb G, das mit 1 % stationärer Phase belegt ist, kann man bei kurzen Säulen gegen 1000 theoretische Böden pro Meter erreichen. Beim Verlängern nehmen die theoretischen Böden nicht direkt proportional der Säulenlänge zu; bei 10 m erhält man bei geeigneter Fülltechnik immerhin noch 12 - 19000 theoretische Böden. Dazu erwies es sich als vorteilhaft, das Trägermaterial im Hochvakuum bei ca. 150° mehrere Stunden auszuheizen, um die Feuchtigkeitsreste und die Luft aus den Poren zu entfernen, und die in Chloroform gelöste Phase direkt auf das unter Hochvakuum stehende Material zu sprühen. Um eine gleichmäßige Packung der Säule zu erzielen, wurden stets nur 5 m lange Teilstücke einzeln gefüllt und anschließend unter Vermeidung von Totvolumina gasdicht miteinander verschraubt.

Da sowohl mit Glasperlen als auch mit Chromosorb G einige Erfahrungen gesammelt wurden, seien beide kurz miteinander verglichen. Glasperlensäulen erreichen weit weniger, etwa 5 - 8 000 theoretische Böden bei 10 m Länge, besitzen ge-

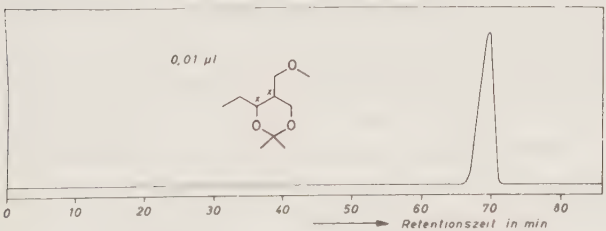
ringere Lebensdauer und sind schwieriger optimierbar, insbesondere hinsichtlich der Trägergasströmung. Die Retentionszeiten liegen allerdings bei den Glasperlen günstiger, sodaß man bei schwerflüchtigen Proben auf sie zurückgreifen muß.

Trennung der stereoisomeren Acetonketale mit gepackten Säulen

Auch an 10 m langen Chromosorb-G-Säulen belegt mit 1 % Polyäthern, z. B. mit Emulphor O oder Ucon, erscheinen die Ketale von 2-Äthylhexandiol-(1.3) und 2-(Methoxymethyl)-pentandiol-(1.3) vollkommen einheitlich, zeigen aber nur 6 - 7000 theoretische Böden gegenüber 12 - 13 000 für "Ketal I", dem stets einheitlichen Vorpeak der Ketale der Crotonaldehydkondensationsprodukte.

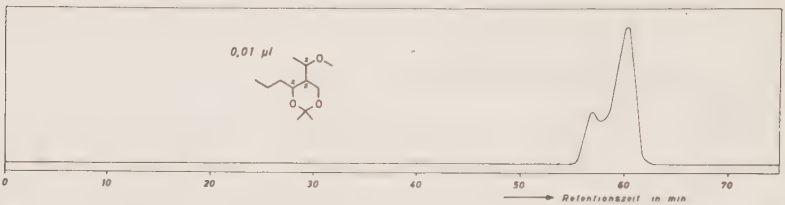


Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 1% Ucon auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur: 100° Einspritzblock: 140° Strömung: 30ml N_2/min



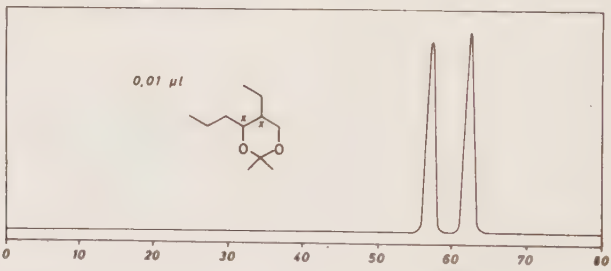
Säule 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$ 4mm mit 1% Emulphor O auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur 120° Einspritzblock: 180° Strömung 30ml N_2/min

Beim tetraracemischen "Ketal II" sind an den gleichen Säulen im günstigsten Fall 2 Maxima erkennbar:

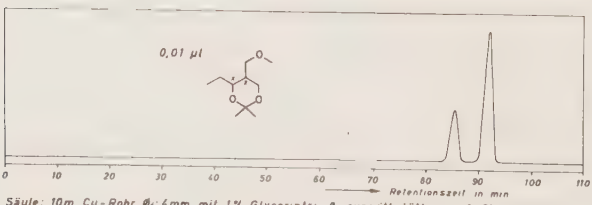


Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 1% Ucon auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur: 140° Einspritzblock: 200° Strömung: 30 ml N_2/min

Eine vollständige Trennung der oben einheitlich erscheinenden Ketale gelingt an sehr polaren Nitrilphasen , wie z. B. Glycerintri-ß-cyanäthyläther in jeweils 2 Diastereomerenpaare.



Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 1% Glycerintri-β-cyanäthyläther auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur: 80° Einspritzblock: 180° Strömung: 30 ml N_2/min



Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 1% Glycerintri-β-cyanäthyläther auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur 95° Einspritzblock 140° Stromung: 30 ml N_2/min

4c) Stereoisomerie der Glykolmonoester aus n-Butyraldehyd und Acrolein

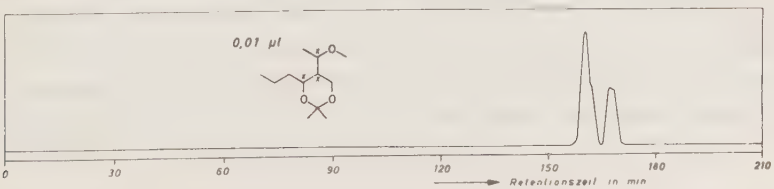
Diese Chromatogramme beweisen ganz eindeutig, daß mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ aus Butyraldehyd zwei diastereomere Glykolmonoester im Verhältnis von fast genau 1:1 entstehen.

Beim Acrolein verläuft die mit einer Methanoladdition verbundene Trimerisierung zu 2-(Methoxymethyl)-penten-(4)-diol-(1.3)-acrylat zwar nicht vollständig stereoselektiv, aber das Mengenverhältnis, (1 : 3), liegt ganz deutlich zugunsten des einen Racemats. Es hat den Anschein, daß der sterische Verlauf dieser Reaktion durch strengen Ausschluß von Wasser bei der Kondensation günstig beeinflußt werden kann. Eine vollständig statistische Verteilung der beiden möglichen Formen dagegen scheint der Zusatz von bereits 5 % Wasser zum Katalysator zu bewirken [15]. Die Unsicherheit dieser Vermutung sei noch einmal betont, da diese Versuche damals [15] nur dünnschichtchromatographisch an den Glykolmonoestern selbst überprüft wurden, wobei die Bildung anderer Isomerer oder gar Verbindungen anderer molekularer Zusammensetzung nicht ausgeschlossen wurden.

4d) Stereoisomerie der Glykolmonoester aus Crotonaldehyd

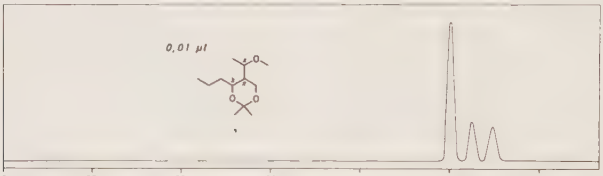
Die vollständige Trennung des tetraracemischen "Ketal II" aus der Crotonaldehydkondensation stellt, wie schon das Kapillargaschromatogramm (s. S. 55) erkennen läßt, ein besonders hartnäckiges Problem dar.

Als Vierergemisch zeigt es bereits an Polyäthern durch Schultern an, daß mehr als ein Individuum vorliegt, doch mit Glycerintri-ß-cyanäthyläther, der die anderen Zweiergemische vollständig trennt, erhält man nur zwei Peaks mit je einer kaum deutlich erkennbaren Schulter:



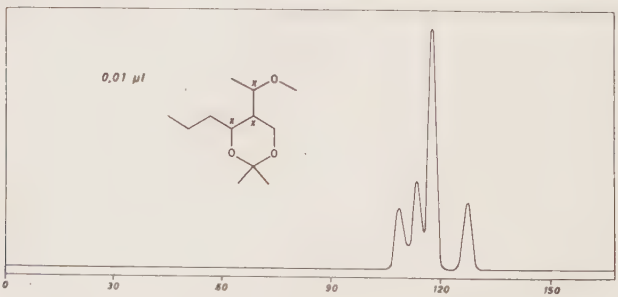
Säule: 10m Cu-Rohr $\emptyset_i$: 4mm mit 1% Glycerintri-ß-cyanäthyläther auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur: 90° Einspritzblock: 180° Strömung: 30 ml N_2/min

An ß,ß'-Oxydipropionitril als stationärer Phase erscheint "Ketal II" gar als Dreiergemisch. Der im Chromatogramm mit dem Glycerinnitriläther erste Doppelpeak ergibt hier nur einen einzigen, scheinbar völlig einheitlichen Peak, während der zweite Doppelpeak jenes Chromatogramms hier mit Nullauf zwischen den beiden Gipfeln völlig aufgetrennt wird. Nur an der im Vergleich zu den anderen beiden Peaks des gleichen Chromatogramms geringeren Trennstufenzahl erhält man einen Hinweis, daß der erste Peak mehr als eine Substanz darstellt:



Säule: 10m Cu-Rohr ∅ 4mm mit 1% ß,ß'-Oxydipropionitril auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur 95° Einspritzblock 180° Strömung 30ml N_2/min

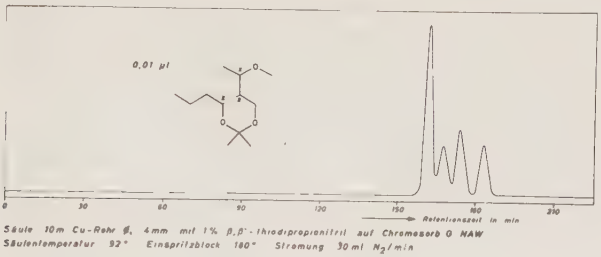
Einen exakten Nachweis für die Vierheitlichkeit des "Ketal II" erbringt ein Chromatogramm an Trikresylphosphat:



Säule: 10m Cu-Rohr ∅ 4mm mit 1% Trikresylphosphat auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur: 130° Einspritzblock 180° Strömung: 30ml N_2/min

Eine fast vollständige Auftrennung der vier Racemate liefert ein Chromatogramm mit ß,ß'-Thiodipropionitril als stationärer Phase und ermöglicht somit auch eine quantitative

Bestimmung der einzelnen Komponenten: 50 : 14 : 18 : 18.



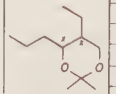
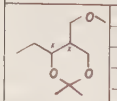
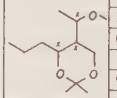
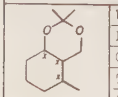
Während zwischen den beiden ersten Peaks dieses Chromatogramms etwa das gleiche Mengenverhältnis wie bei den Diastereomeren der Acroleinkondensation herrscht, sind die beiden danach eluierten Racemate gleich häufig entstanden.

Anhand von drei ganz verschiedenen Gaschromatographiesystemen wird der exakte Beweis für die Vierheitlichkeit von "Ketal II" erbracht. Bezeichnend für die nur sehr geringen Unterschiede der physikalischen Konstanten der einzelnen Racemate ist die Tatsache, daß die einzelnen Individuen dabei jedesmal in anderer Reihenfolge wandern:

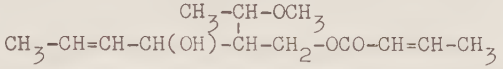
Säulen	Reihenfolge
50 m Stahlkapillare mit Di-n-hexylsebacat	1 2 3 4
10 m; 1% Trikresylphosphat auf Chromosorb G	2 4 3 1
10 m; 1% ß,ß'-Thiodipropionitril	3 4 1 2

Während die Kapillarsäule und die gepackte Säule mit Trikresylphosphat bei nur etwa einem Viertel der Trennstufen ungefähr die gleiche Trennleistung erbringen, so leistet die gepackte Säule mit ß,ß'-Thiodipropionitril bei ebenfalls nur einem Viertel der theoretischen Böden wesentlich mehr als die Kapillarsäule für die Trennung der vier Racemate. Es zeigen gerade hochpolare Phasen für die an sich nur wenig polaren Ketale die höchste Selektivität; der Unterschied der physikalischen Konstanten der einzelnen Diastereomerenpaare dürfte somit nur in einer sehr geringen Verschiedenheit ihrer Polaritäten zu suchen sein.

Diese Beispiele zeigen, daß gepackte Säulen, mit denen man weit mehr und somit auch oft selektivere Trennsysteme einsetzen kann, hinsichtlich der tatsächlichen Trennleistung durchaus mit Kapillarsäulen konkurrieren können.

Substanz	10 m Cu-Rohr; Chromosorb G mit 1 %	Temp.	Maxima; Schultern in ()	Vollständigkeit d. Trennung	Retentionszeiten in Minuten	Theoretische Böden x 1000	Mengenverhältnis in %; Reihenfolge in ()
	Ucon lubricant	100°	1 (0)	-	76	6,1	
	Emulphor O	100°	1 (0)	-	106	4,3	
	Glycerintri-ß-cyanäthyläther	80°	2 (0)	+	58 62	12,7 14,3	43 (1) 57 (2)
	ß,ß'-Oxydipropionitril	40°	1 (0)	-	35	6,0	
	Trikresylphosphat	125°	2 (0)	+	54 57	12,1 12,3	45 (1) 55 (2)
	ß,ß'-Thiodipropionitril	92°	2 (0)	+	46 50	16,3 16,4	57 (2) 43 (1)
	Ucon lubricant	140°	1 (0)	-	90	7,5	
	Emulphor O	120°	1 (0)	-	70	6,9	
	Glycerintri-ß-cyanäthyläther	95°	2 (0)	+	86 92	14,7 14,4	27 (1) 73 (2)
	Trikresylphosphat	130°	2 (0)	+	62 64	11,3 10,3	25 (1) 75 (2)
	ß,ß'-Thiodipropionitril	92°	2 (0)	+	94 106	14,9 15,8	25 (1) 75 (2)
	Ucon lubricant	140°	1 (1)	-	60	4,5	
	Emulphor O	140°	1 (2)	-	90	6,0	
	Glycerintri-ß-cyanäthyläther	90°	2 (2)	-	168 182	11,9 11,0	
	ß,ß'-Oxydipropionitril	95°	3 (0)	-	150 158 166	16,0 19,0 18,7	
	Trikresylphosphat	130°	4 (0)	-	108 114 118 128	13,3 11,4 13,5 12,5	(2) (4) (3) (1)
	ß,ß'-Thiodipropionitril	92°	4 (0)	(+)	162 168 175 183	16,3 13,7 15,2 15,2	50 (3) 14 (4) 18 (1) 18 (2)
50 m Stahlkapillare mit Di-n-hexylsebacat		120°	4 (0)	-	114 116 121 122	34,2 63,5 33,0 90,0	(1) (2) (3) (4)
	Ucon lubricant	140°	1 (0)	+	35	12,5	100
	Emulphor O	130°	1 (0)	+	60	13,0	100
	Glycerintri-ß-cyanäthyläther	85°	1 (0)	+	92	10,7	100
	Trikresylphosphat	120°	1 (0)	+	98	12,4	100
	ß,ß'-Thiodipropionitril	92°	1 (0)	+	72	15,4	100

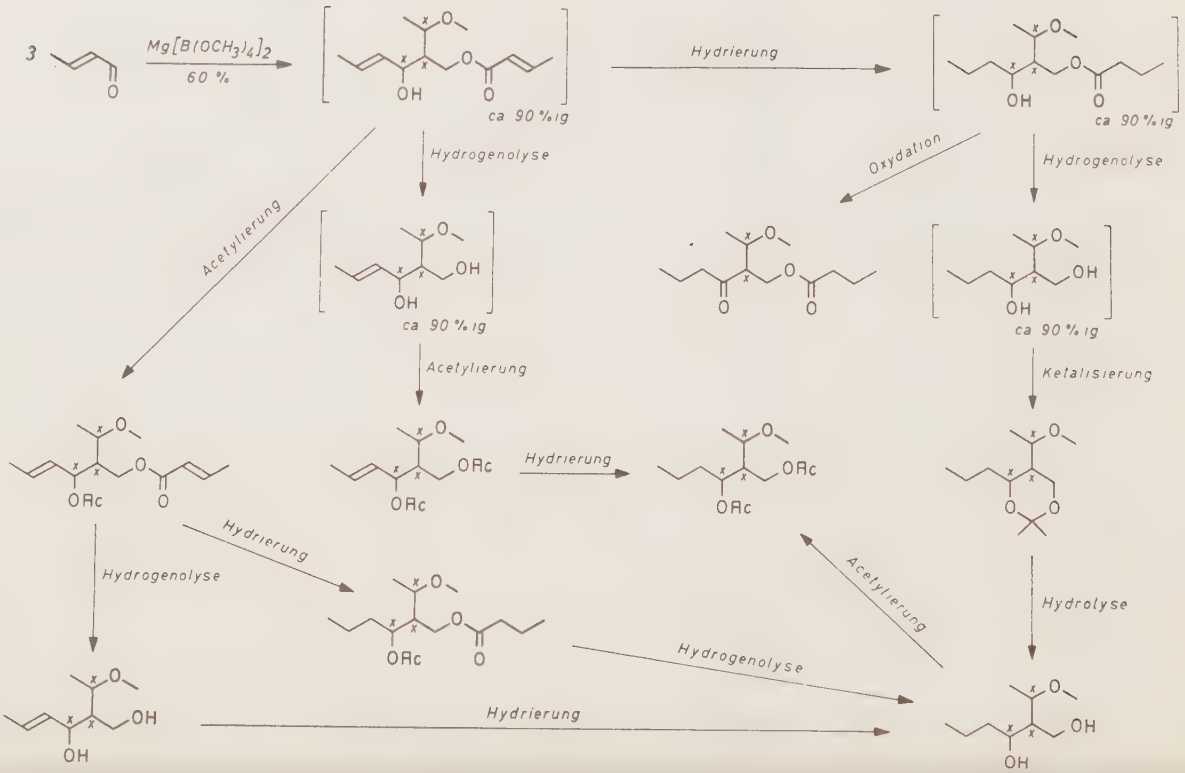
Mit Magnesiumtetramethoxyborat entsteht zu ca. 60 % des Umsatzes 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)



in vier Diastereomerenpaaren, deren relatives Mengenverhältnis: 50 : 14 : 18 : 18 beträgt. Die Zahl der Isomeren wird durch cis-trans-Isomerie an der Doppelbindung in 4-Stellung noch auf 8 verdoppelt.

Die wichtigsten Umsetzungen dieser Substanz seien in folgendem Schema noch einmal zusammengestellt, wobei die Doppelbindung der 1.3-Glykolkomponente willkürlich trans formuliert ist.

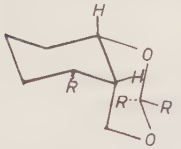
Umsetzungen mit 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)



6) 1-Hydroxy-2-hydroxymethylcrotonat-3-methylcyclohexen-(5) - das wichtigste Nebenprodukt der Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Magnesiumtetramethoxyborat.

6a) "Ketal I"

Der Vorpeak der Ketale (s. S. 51) ist das cyclische Acetonketal von 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan.

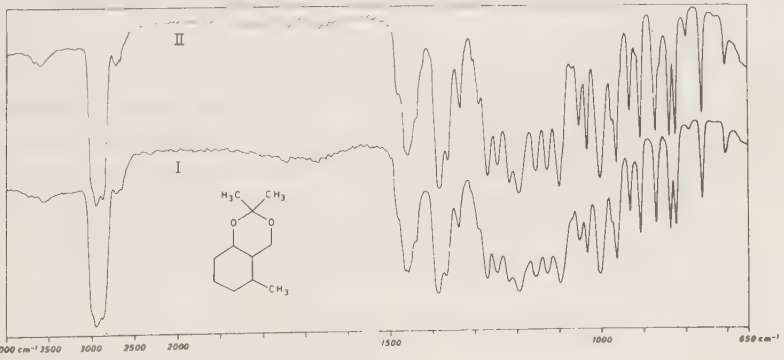


$R = CH_3$

Es besitzt die dafür geforderte molekulare Zusammensetzung. Mit wäßriger DNP-Reagenzlösung fällt das DNP des Acetons aus, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt mit authentischem Material sowie dünnschichtchromatographisch eindeutig identifiziert wird. Dies und die Beständigkeit gegenüber Perjodsäure sichern die 1.3-Stellung der beiden Hydroxylgruppen.

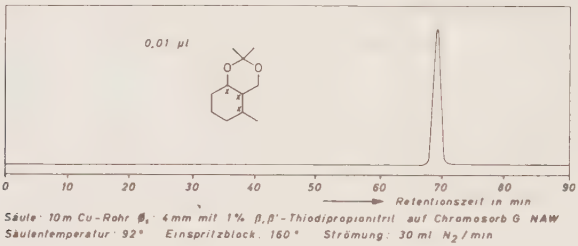
Den endgültigen Beweis für die Struktur dieses Nebenprodukts der Selbstkondensation des Crotonaldehyds erbringt eine davon unabhängig durchgeführte Diensynthese von 1-Acetoxybutadien mit Crotonsäuremethylester (s. S.69), die über mehrere Zwischenstufen zu einem Produkt führt, das nach IR-Spektrum und Gaschromatogramm an mehreren hochauflösenden Trennsäulen mit "Ketal I" identisch ist.

I: IR-Spektrum des Ketals aus der Selbstkondensation von Butenal
II: IR-Spektrum des Ketals der unabhängigen Diensynthese



Das Spektrum besitzt die für Ketale charakteristische Bande bei 2820 cm^{-1}. Eine genaue Zuordnung der zahlreichen Banden kann aus den bereits erwähnten Gründen nicht getroffen werden.

Die gaschromatographische Untersuchung an verschiedenen hochauflösenden Trennsäulen (s. Tabelle S. 62) beweist nochmals die Identität beider Präparate und zeigt zusätzlich deren sterische Einheitlichkeit:

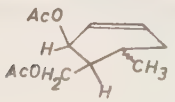


"Ketal I" ist gerade auch an den Säulen, die die Stereoisomeren unserer anderen Ketale mit Nullauf zwischen den einzelnen Peaks trennen, bei gleich hohen theoretischen Böden völlig einheitlich.

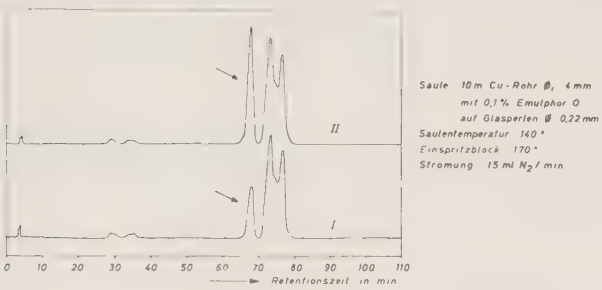
Mit verschiedenen Ausgangssubstanzen und Reaktionsbedingungen (einerseits Crotonaldehydkondensation mit dem Komplex bei 50°, andererseits rein thermische Diensynthese von 1-Acetoxybutadien mit Methylcrotonat bei 120°) gelangt man also zum - auch sterisch - gleichen "Ketal I".

5b) Nachweis von 1-(ax)Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methyl-cyclohexen-(5)

Das ebenfalls mit Hilfe der oben erwähnten Diensynthese zugängliche 1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)-diacetat ist im Diacetatgemisch der Glykole aus der Verseifung der Glykolmonoesterfraktion gaschromatographisch nachweisbar. Die fraglichen Peaks sind an mehreren 1o m langen Glasperlensäulen bei über 7 000 theoretischen Böden identisch.

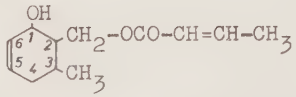


I: Ausgangsgemisch, bei dem der "Vorlauf" etwas angereichert ist
II: Das gleiche Gemisch mit zugesetztem Vergleichspräparat



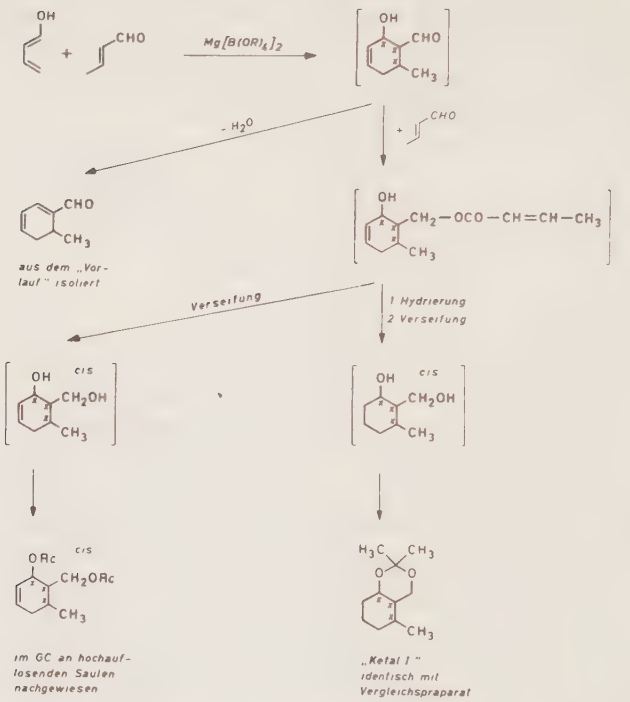
Die Anwesenheit dieses Diols in den Alkoholkomponenten der Crotonsäureester aus der Crotonaldehydkondensation mit Magnesiumtetramethoxyborat ist damit auch anhand eines unhydrierten Derivates nachgewiesen; die Doppelbindung im ursprünglichen Kondensationsprodukt steht in 4-Stellung.

Aus diesen voneinander unabhängigen, experimentellen Befunden - Nachweis von 2-Methyl-2.3-dihydrobenzaldehyd im Vorlauf, sowie dem Nachweis des obigen cyclischen Diols als Alkoholkomponente der Crotonsäureester - folgt zwanglos die Entstehung von 1-Hydroxy-2-hydroxymethylcrotonat-3-methylcyclohexen-(5):



Dieser neuartige, trimere Crotonaldehyd bildet sich unter dem katalytischen Einfluß von Magnesiumtetramethoxyborat über eine Diensynthese von Crotonaldehyd mit seinem Enol und anschließender Tischtschenkoreaktion mit einem dritten Molekül Crotonaldehyd zu 5 - 7 % des Umsatzes als Nebenprodukt:

Diensynthese als Nebenreaktion der Kondensation

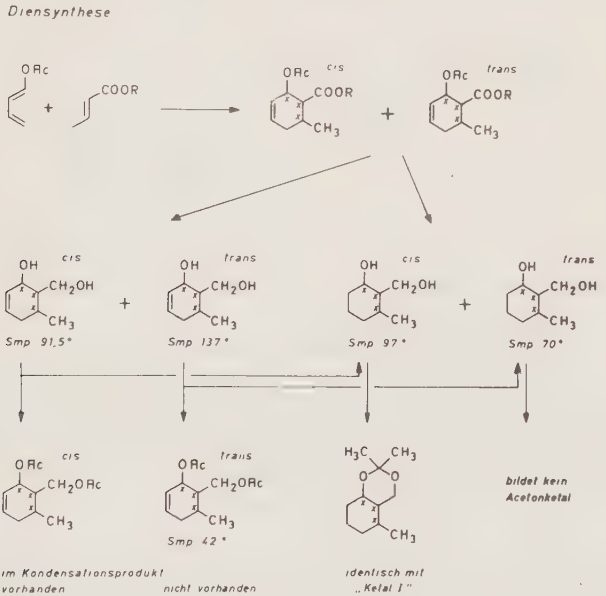


6c) Zum Mechanismus der Bildung von Dihydro-o-tolylaldehyd

Bei der Crotonaldehydkondensation mit Magnesiumtetramethoxyborat sind sowohl Dihydro-o-tolylaldehyd als auch Derivate des 1-Hydroxy-2-formyl-3-methylcyclohexen-(5) isolierbar, wie oben dargestellt. Da hier dieses nicht isolierbare Primäraddukt der Diensynthese unter dem Einfluß des Komplexes mit weiterem Crotonaldehyd Tischtschenkoreaktion eingeht, entfällt die Carbonylgruppe und damit die starke Begünstigung der Wasserabspaltung, so daß stabile Derivate des hydroxylhaltigen Zwischenprodukts resultieren. Ihre Isolierung stellt

einen direkten experimentellen Beweis für den Dienmechanismus dieser Reaktion dar [108], die zum häufigsten Produkt der Selbstkondensation des Crotonaldehyds führt. Diese Beweisführung erfährt durch die Diensynthese von Crotonaldehydenolacetat mit Crotonsäuremethylester, die zum sterisch gleichen Zwischenprodukt führt, eine weitgehende Bestätigung.

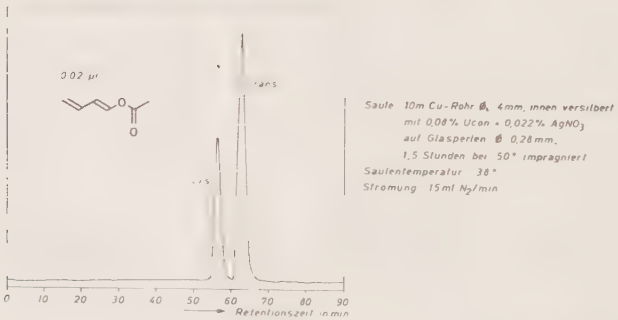
VI Diensynthese von
1-Acetoxybutadien mit Crotonsäuremethylester



Bereits K. Alder und seine Schule [107] haben Crotonaldehydenolacetat als Dienkomponente der Diensynthese eingesetzt und auch hier die Orientierungsphänomene dieser Synthese, im Rahmen der damaligen analytischen Möglichkeiten, genau un-

tersucht. Bei ihren Beispielen, die sie anhand der reinen kristallinen Produkte untersuchten, mußten sie damals noch auf eine gaschromatographische Überprüfung der Gesamtreaktion verzichten, sodaß eine genaue Analyse der Stereochemie komplizierterer Dienadditionen mit besondern Schwierigkeiten verbunden war.

Noch Alder [107] vermutete, daß Crotonaldehydenolacetat in der trans-Form vorliegt; erst viel später [109] konnte man spektroskopisch die Beteiligung der cis-Form nachweisen. Die beiden Formen sind an silbernitrathaltigen Säulen mit Kieselgur oder Glasperlen als Trägermaterial vollständig trennbar:



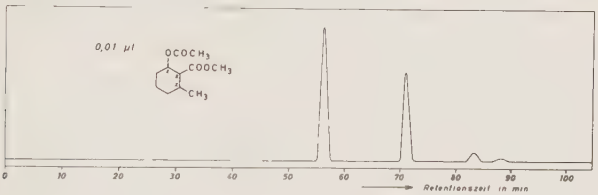
In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden, wonach im Gemisch die trans-Form überwiegt, rührt der erste kleinere Peak von cis- und der zweite größere Peak von trans-1-Acetoxybutadien her.

1. Zahl der Isomeren des Adduktes

Crotonsäuremethylester geht als schwaches Dienophil [110] erst bei Temperaturen über 100°, bei 120 - 125° in guten Ausbeuten Diensynthese ein. Nach drei Tagen ist praktisch alles Dien umgesetzt und man erhält neben einem farblosen, Fäden ziehenden, polymeren Körper zu 40 % des Umsatzes ein konstant siedendes, farbloses Öl der erwarteten molekularen Zusammensetzung eines 1 : 1 - Adduktes. Bei der katalytischen

Hydrierung entsteht nach Verbrauch der berechneten Menge an Wasserstoff ein ebenfalls farbloses, konstant siedendes Öl der berechneten molekularen Zusammensetzung.

Diese farblosen Öle, die keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigen, sind auch an langen Chromosorb-G-Säulen gaschromatographierbar, wobei die hydrierten und die unhydrierten Dienaddukte an allen Säulen stets das gleiche Bild zeigen:



Säule: 10m Cu-Rohr ø, 4mm mit 1% Ucon auf Chromosorb G NAW
Säulentemperatur 160° Einspritzblock 190° Strömung 30ml H_2/min

Böden x 1000:	12,3;	15,7;	13,9;	14,2
Mengenverhältnis:	57 :	38 :	4,4 :	0,6

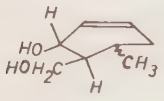
Es sind immer 4 Isomere entstanden, von denen 2 mit zusammen ca. 95 % den weitaus größten Anteil ausmachen. Da die Isomeren bei relativ hohen Unterschieden der Retentionszeiten und stets gleich vielen Trennstufen eluiert werden, ist die Anwesenheit weiterer Isomerer auszuschließen. Je nach dem Angriff des unsymmetrischen Dienophils wäre die Entstehung von 2 Isomeren verschiedener Substituentenreihenfolge denkbar. Da sie jeweils 3 Asymmetriezentren beinhalten, wären jeweils noch 4 Diastereomerenpaare, also insgesamt 8 verschiedene Individuen möglich. Tatsächlich besteht das gesamte destillierbare Reaktionsprodukt zu 95 % aus 2 Stereoisomeren der gleichen Substituentenanordnung, die beide nach Reduktion in Form der Diole rein isolierbar sind. Außer diesen beiden sind lediglich noch 2 weitere entstanden, die insgesamt nur ca. 5 % des Reaktionsprodukts ausmachen.

Dieser Befund, der im folgenden durch chemische Reaktionen, kernresonanz- und massenspektrometrische Untersuchungen be-

legt wird, bestätigt hinsichtlich der o-Stellung der sauerstoffhaltigen Substituenten am entstehenden Cyclohexenring die Ergebnisse der Alder'schen Schule bei anderen Beispielen [107]. Bei diesen einfacheren Beispielen hat K. Alder ferner gefunden, daß die Diensynthese zweifach substituierter Cyclohexene bei höheren Temperaturen (ca. 100°) zu einem 1:1-Gemisch der beiden möglichen Diastereomerenpaare führt. Würde die Reaktion bei diesen höheren Temperaturen über völlig statistisch gebildete Übergangszustände verlaufen, so müßten bei unserem Beispiel 4 Diastereomerenpaare in vergleichbarer Häufigkeit entstehen. Das ist nicht der Fall; neben dem cis-Isomeren, das auch hier noch ca. 55 % der Gesamtmenge ausmacht, entsteht bei einer Reaktionstemperatur von 120° zu ca. 40 % nur ein weiteres Racemat der gleichen Substituentenanordnung. Die beiden anderen Racemate der gleichen Substituentenanordnung sind, falls überhaupt, nur zu insgesamt 5 % des gesamten Umsatzes entstanden.

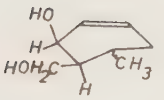
2.) Reindarstellung der beiden Diastereomerenpaare von 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

Die bei der Reduktion des Dienadduktes mit $LiAlH_4$ bei geeigneter Aufarbeitung farblos und sofort kristallin anfallenden Allylalkohole sind durch fraktionierte Kristallisation trennbar, wobei man allerdings beträchtliche Substanzmengen in den Mutterlaugen verliert. Bereits nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform gelangt man zum isomerenfreien 1-(äq)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5) vom Smp 137°.



Smp 137°

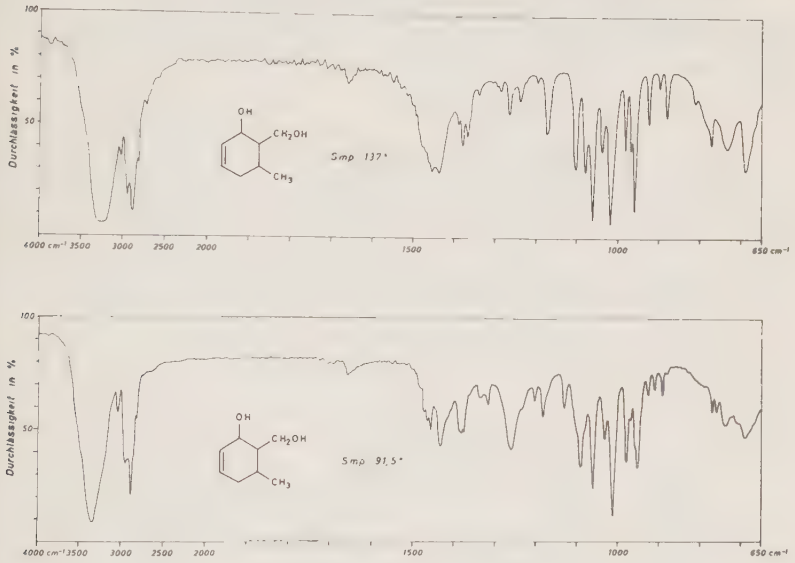
Nach dem Verjagen des Lösungsmittels der Mutterlaugen kristallisiert man den Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff um und erhält so reines 1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5).



Smp 91,5°

Die beiden Isomeren sind auch aus Toluol oder Xylol fraktioniert kristallisierbar, wobei weniger die verschiedene

Löslichkeit als vielmehr eine verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit die Trennung ermöglicht. Nach dem rasch in Form durchscheinender Plättchen ausfallenden Diol vom Smp 137°, kristallisiert erst nach einigen Stunden das andere Isomere (Smp 90°) in Form langer Nadeln aus.
Die reinen Diole besitzen relativ verschiedene IR-Spektren:



Im KBr-Preßling liegen starke intermolekulare Wasserstoffbrücken vor, die jedoch in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung verschwinden; die Anwesenheit intramolekularer Wasserstoffbrücken ist also auszuschließen. Bei 1660 cm^{-1} ist die C=C-Valenzbande erkennbar.

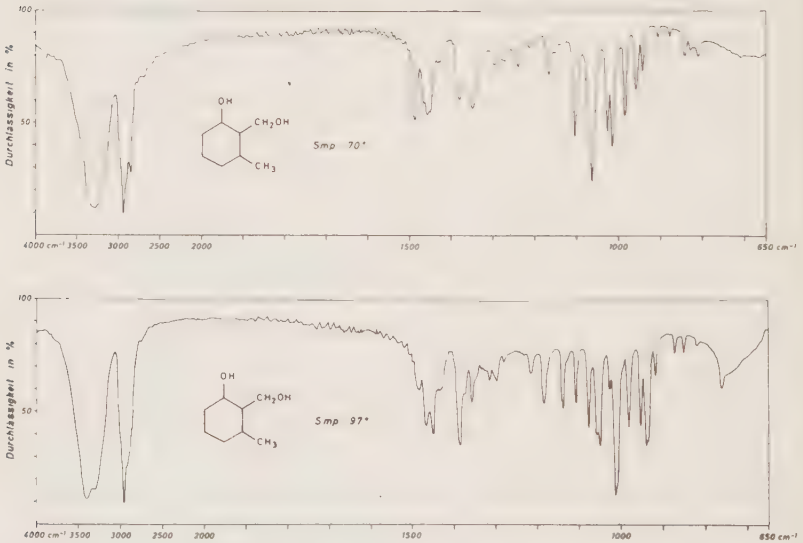
Diacetate der beiden reinen Allylalkohole

Die Reinheit der isomeren Allylalkohole bestätigt auch die gaschromatographische Überprüfung ihrer leicht zugänglichen Diacetate. Der Diessigester von 1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxy-

methyl-3-methylcyclohexen-(5) ist - wie bereits erwähnt - auch in den entsprechenden Derivaten der Selbstkondensationsprodukte des Crotonaldehyds nachweisbar, während der Diessigester des isomeren trans-Diols (Smp 137°) dort mit Sicherheit abwesend ist.

Reindarstellung der beiden Diastereomerenpaare von 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan

Durch katalytische Hydrierung der reinen Allylalkohole gelangt man zu den reinen gesättigten Diolen, die ebenfalls verschiedene IR-Spektren zeigen:



Die im KBr-Preßling vorliegenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verschwinden in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung, so daß bei 3556 cm^{-1} die primäre OH-Gruppe und bei 3640 cm^{-1} die sekundäre OH-Bande als getrennte Banden erscheinen, die Anwesenheit intramolekularer Wasserstoffbrükken also auszuschließen ist.

1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan vom Smp 97° ist am besten durch Reduktion des hydrierten Dienadduktes mit $LiAlH_4$ in präparativer Menge zugänglich, da aus dem Gemisch der gesättigten Diole nur eines (Smp 97°) der beiden Isomeren auskristallisiert.

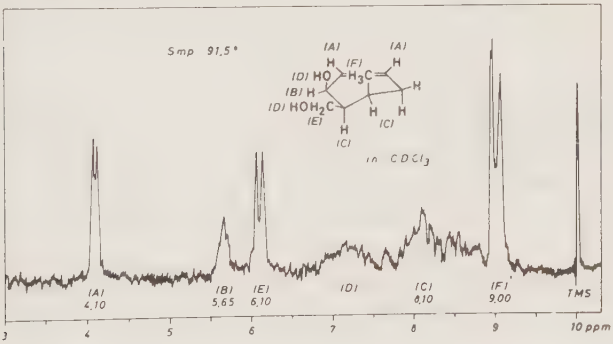
Nur dieses cis-Diol (Smp 97°) gibt ein cyclisches Acetonketal, während das Isomere 1-(ax)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan (Smp 70°) kein derartiges cyclisches Derivat zu bilden vermag.

3. Strukturzuordnung

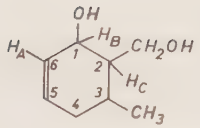
3a) Die Reihenfolge und Konformation der Substituenten des cis-Isomeren, das auch an den Aldehydkondensationsprodukten beteiligt ist, können mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie mit Sicherheit festgestellt werden:

1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

1) Im Spektrum des freien ungesättigten Diols:



erscheint das H-Atom, das gleichzeitig mit der OH-Gruppe am C_1-Atom sitzt, bei 5,65 ppm und läßt eine Triplettstruktur erkennen, die nur eine einzige Kopplungskonstante von zweimal 3 Hertz offenbart.



1a) Für die Orientierung zwischen H_A und H_B sind folgende Konformationen bei Quasisesselform des Cyclohexenringes in Betracht zu ziehen:

Blick von H_A auf H_B: $1a_1$:

$1a_2$:

Nach Dreidingmodell beträgt $\sphericalangle H_AH_B$ entweder ca. 38° oder 74°, bei Quasisesselform des Cyclohexenringes, bei Quasiwannenform entweder ca. 15° oder ca. 110°.

38° (bzw. 15°) würden eine wesentlich höhere Kopplungskonstante (6 - 8 Hz) als beobachtet erfordern. Für 74° (bzw. 110°) ist aber eine so kleine Kopplungskonstante unmittelbar zu erwarten. Somit ist Anordnung $1a_2$ auszuschließen; die OH-Gruppe an C_1 befindet sich also in quasiäquatorialer Lage.

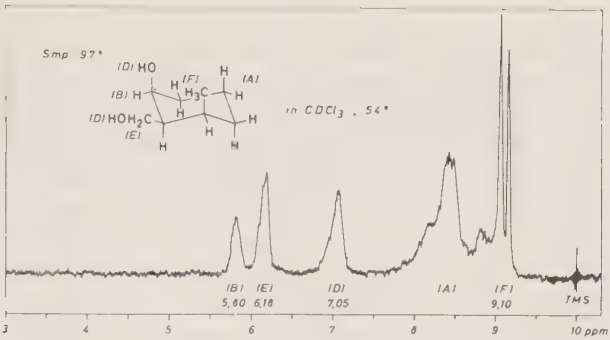
1b) Für die Orientierung zwischen H_B und H_C gibt es folgende zwei Möglichkeiten:

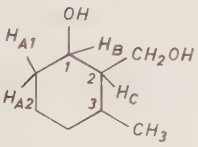
Blick von H_B auf H_C: $1b_1$:

$1b_2$:

$\sphericalangle H_BH_C$ beträgt nach Modell entweder 60-80° oder 160-180°. Die beobachtete Kopplungskonstante von 3 Hz ist wiederum nur mit einem Winkel von ca. 70° vereinbar. Daraus resultiert für den Substituenten an C_2 quasiaxiale Konformation nach Skizze $1b_1$. Somit ist die OH-Gruppe an C_1 in quasiäquatorialer, der Substituent an C_2 in quasiaxialer Lage, d. h. die Substituenten an C_1 und C_2 stehen in cis-Stellung zueinander.

2) Im Spektrum des hydrierten Diols erscheint H_B bei 5,80 ppm als Quartett mit dreimal einer Kopplungskonstante vom 2,5 - 3 Hz.

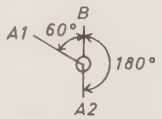




2a) Für die Stellung von H_{A1} und H_{A2} zu H_B existieren folgende 2 Möglichkeiten:

Blick von H_A auf H_B: $2a_1$:

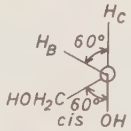
$2a_2$:



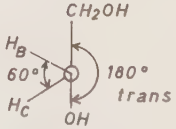
In Anordnung $2a_1$ betragen die Winkel $\sphericalangle H_{A1}H_B$ und $\sphericalangle H_{A2}H_B$ beidemale ca. 60° und bedingen zwei gleiche Kopplungskonstanten von ca. 3 Hz, die den gemessenen Werten entsprechen.
In Konformation $2a_2$ betragen die Winkel $\sphericalangle H_{A1}H_B$ = 60° und $\sphericalangle H_{A2}H_B$ = 180°. Dies bedingt zwei verschiedene Kopplungskonstanten von ca. 3 und ca. 6 - 10 Hz, die nicht beobachtet werden; Struktur $2a_2$ ist also auszuschließen.
Die Hydroxylgruppe an C_1 des hydrierten Diols ist also in axialer Lage.

2b) Zur relativen Lage von H_B und H_C sind folgende 2 Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

Blick von H_B nach H_C:
$2b_1$:



$2b_2$:



Bei den beiden möglichen Anordnungen beträgt der Winkel $\sphericalangle H_BH_C$ je 60°, die einer Kopplungskonstante von ca. 3 Hz entsprechen und die auch experimentell gefunden wird. Auf

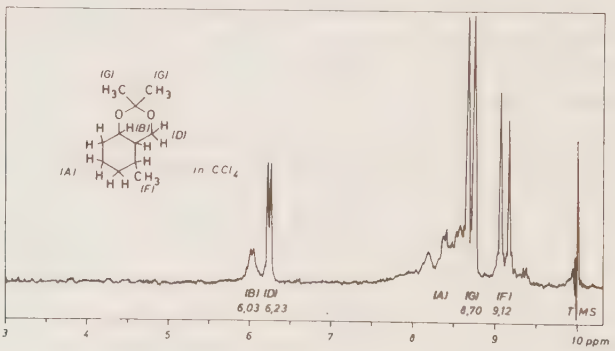
Grund der Kopplungskonstante allein kann also beim hydrierten Diol keine Entscheidung über die relative Stellung von OH- und $-CH_2OH$ getroffen werden.

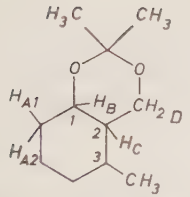
Da aber das hydrierte Diol sehr leicht und in guter Ausbeute ein cyclisches Acetonketal bildet, da ferner OH an C_1 in axialer Stellung fixiert ist (vgl 2a), scheidet Anordnung $2b_2$ aus. Hier nämlich ($2b_2$) schließen OH- und CH_2OH-Gruppe einen Winkel von ca. 180° ein, somit ist ein Ringschluß über nur ein weiteres C-Atom nicht denkbar.

In Anordnung $2b_1$ schließen OH- und CH_2OH-Gruppe einen Winkel von ca. 60° ein und ermöglichen zwanglos die Bildung eines cyclischen Acetonketals.

Somit stehen die OH-Gruppe axial, die CH_2OH-Gruppe äquatorial, d. h. in cis Stellung zueinander.

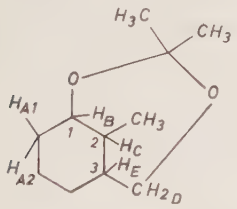
3) Das H_B-Atom erscheint im NMR-Spektrum des cyclischen Acetonketals des hydrierten Diols bei 6,03 ppm und läßt eine Quartettstruktur erkennen, die nur eine einzige Kopplungskonstante von dreimal 3 Hz aufweist. Die 2 Protonen der Methylengruppe am C_2-Atom erscheinen bei 6,23 ppm als scharfes Dublett mit einer Kopplungskonstante von 3 Hz.





3a) Das Quartett des H_B-Atoms beweist analog wie beim Spektrum des zugrunde liegenden Diols die axiale und äquatoriale (d.h. cis) Stellung von OH- und CH_2OH-Gruppe.

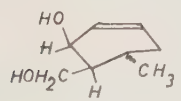
3b) Die Stellung der Hydroxymethylgruppe am C_3-Atom ist auszuschließen. Ein cyclisches Ketal einer solchen Struktur 3b würde voraussetzen, daß sowohl OH-Gruppe als auch CH_2OH-Gruppe in axialer Stellung angeordnet sind. Die Methylgruppe an C_2 müßte hier (vgl. (1) und (2)) in cis-Stellung zur OH-Gruppe, hier also äquatorial liegen.



Nun kann aber bei einer Kopplungskonstanten der beiden H_D-Atome der Methylengruppe an C_3 von 3 Hz das H_E-Atom an C_3 nur symmetrisch zur Methylengruppe an C_3 angeordnet sein. Damit ist also für die beobachteten Kopplungskonstanten von H_B und H_D mit jedesmal ca. 3 Hz die Konformation des O-haltigen 7-Ringes eindeutig festgelegt.

Die nach den experimentell gefundenen Kopplungskonstanten einzig möglich Konformation eines cyclischen Acetonketals mit 1.3-diaxialständigen OH- und CH_2OH-Gruppen ist aber nach dem Dreidingmodell unmöglich, da sich die äquatorial stehende Methylgruppe an C_2 mit der quasiaxial stehenden Methylgruppe der Ketalgruppierung überdeckt. Andere sterisch mögliche Konformationen dieser Struktur (3b) bedingen ausnahmslos wesentlich höhere Kopplungskonstanten.

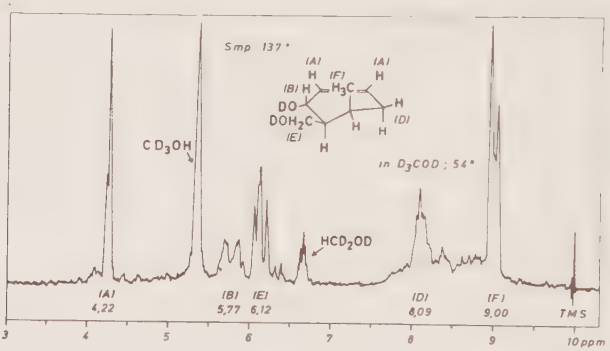
Hiermit ist anhand der NMR-Spektren für das Isomere, das auch bei der Crotonaldehydkondensation entsteht (Smp 91,5°), eindeutig gezeigt, daß OH- und CH_2OH-Gruppe



1.) am Ring benachbart stehen und
2.) in cis-Stellung zueinander stehen.

3b) 1-(äq)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

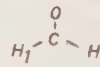
1) Aus dem NMR-Spektrum des Diols (Smp 137°) geht eindeutig hervor, daß die beiden Substituenten an C_1 und C_2 diäquatorial zueinander stehen:



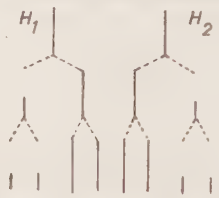
Zuordnung des Spektrums (in CD_3OD):

5,77 ppm: doppeltes Dublett (J = 3 bzw. 9 Hz) des Protons an C_1 . Unter diesem Signal versteckt sich noch ein Teil der Signale der CH_2-O-Gruppe.

6,12 ppm: CH_2-O- . Die beiden Protonen sind nicht identisch. Sie spalten sich daher gegenseitig in Dubletts auf und werden zusätzlich noch vom Proton am benachbarten Ringkohlenstoff (C_3 oder C_2) aufgespalten. Die Aufspaltung ist gut zu erkennen:



Kopplung z. H_1 und H_2:



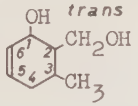
Kopplung mit Proton am Ring:

Die beiden linken Signale liegen dabei bereits teilweise unter dem Signal bei 5,77 ppm.

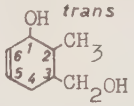
Zwischen den olefinischen Protonen (4,22 ppm) sind nur schwache Kopplungen vorhanden. Daher ist die am Proton des C_1 beobachtete Kopplungskonstante von etwa 3 Hz auf die Kopplung mit dem

Proton an C_6 zurückzuführen. Die beobachtete zweite Kopplungskonstante von 9 Hz bestimmt damit die Kopplung der beiden Protonen an C_1 und C_2. Damit stehen diese beiden Protonen an C_1 und C_2 diaxial zueinander, die beiden Substituenten an diesen C-Atomen also diäquatorial. Eine sichere Aussage darüber, ob die CH_2OH-Gruppe oder die CH_3-Gruppe an das C_2-Atom gebunden ist, läßt sich aufgrund der NMR-Spektren allerdings nicht machen.

Aufgrund dieses Befundes und der anderen analytischen Daten bleiben lediglich noch folgende zwei Konstitutionsmöglichkeiten für das Diol vom Smp 137° übrig:



(I)



(II)

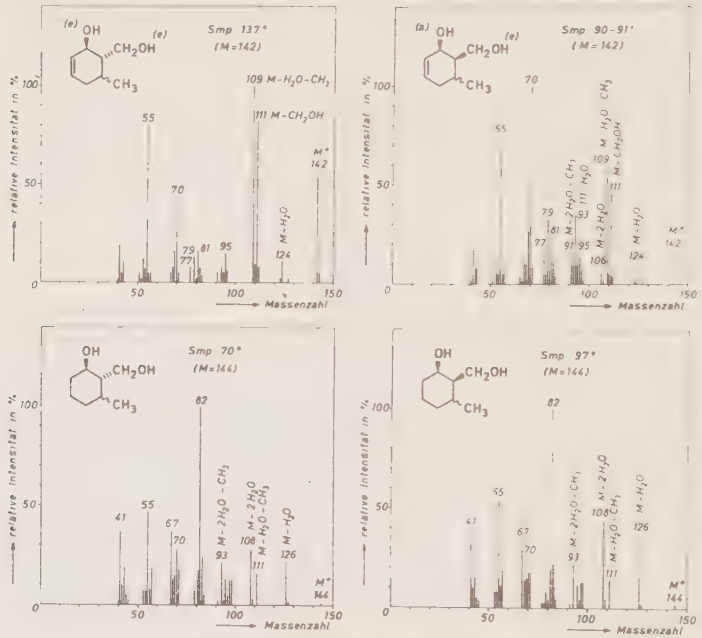
2) Der oxydative Abbau des gesättigten Diols (Smp 70°) ließ geringe Mengen an 3-Methylcyclohexanon entstehen, die nur gaschromatographisch nachzuweisen waren. Dies würde bedeuten, daß es ein Stereoisomeres der gleichen Substituentenreihenfolge wie beim Diol der Crotonaldehydkondensation sei. Dieser chemische Abbau bedarf jedoch einer Nacharbeitung mit größerem Substanzeinsatz und größerer Variationsbreite der Reaktionsbedingungen, um bei besserer Ausbeute beweiskräftig zu werden.

3) Durch Vergleich der Massenspektren der beiden Cyclohexen- bzw. Cyclohexanderivate kann mit Sicherheit abgeleitet werden, daß es sich um Stereo- und nicht um Stellungsisomere handeln muß, also obige Struktur (I) für das Isomere vom Smp 137° zutrifft.

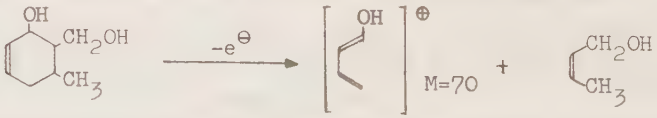
Die Massenspektren der beiden hydrierten Verbindungen (Smp 70° bzw. 97°) unterscheiden sich nur in den Intensitäten von Ionen, die H_2O-Eliminierungen entsprechen (126 = M - H_2O und 108 = M - 2 H_2O), jedoch überhaupt nicht in ihrer Gesamtfragmentierung, was man schon vielfach bei anderen Stereoisomeren beobachtet hat. Für die unhydrierten Verbindungen

(Smp 137° und 91°) gilt das gleiche, nur sind hier die Unterschiede zwischen cis und trans OH/CH_2OH etwas stärker ausgeprägt, wohl weil das Molekül nicht mehr so flexibel ist.

Von stellungsisomeren Cyclohexanolen ist bekannt, daß sie sich signifikant in ihrem Zerfallsschema unterscheiden, was aber hier nicht der Fall ist.



Die in den Zeichnungen eingetragenen Zuordnungen sind durch Vergleich mit den Spektren der deuterierten Verbindungen gesichert. Das Bruchstück der Masse 70 im Spektrum der unhydrierten Verbindung entsteht wahrscheinlich zum größten Teil durch Retro-Diels-Alder-Reaktion, die beim cis-Isomeren begünstigt ist:



Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden unhydrierten Verbindungen liegt aber in der erheblich größeren Stabilität des Molekülions der trans-Verbindung.

VII Crotonaldehyd und Kaliumtetramethoxyborat

Bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Kaliumtetramethoxyborat unterbleiben Tischtschenkoreaktion und Methanoladdition. Neben viel Harz (70 %) entstehen wie mit vielen anderen, schwach alkalischen, neutralen oder sauren Kondensationsmitteln 2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyd und Oktatrienal als definierte Umsetzungsprodukte.

Beim Übergang vom Magnesium- zum Kaliumkomplex erwartet man natürlich das Ausbleiben der Tischtschenkoreaktion; Methanoladdition und Aldolkondensation könnten aber in etwa der gleichen Weise vor sich gehen. 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexadien-(2.4)-al-(1) sollte damit in größerer Menge hergestellt werden. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der 2.4-Dinitrophenylhydrazone des gesamten Destillats ergibt aber ganz eindeutig, daß dieser Aldehyd im Reaktionsprodukt überhaupt nicht vorhanden ist, sondern neben geringen Mengen anderer Aldehyde die gleichen Verbindungen wie bei der Kondensation mit neutralem Aluminiumoxyd entstanden sind. Die Reaktion wird also auch in diesen Teilschritten vollständig umgesteuert.

1. "Dihydro-o-tolylaldehyd"

Das reine 2-Methyl-2.3-dihydrobenzaldehyd-DNP gewinnt man durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule. Die mit reinem Benzol eluierte Fraktion ist noch nicht ganz einheitlich; erst erneute Chromatographie mit einem Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch liefert eine einheitliche Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Essigester-Gemisch bei 172° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist bei gleicher molekularer Zusammensetzung nach Mischschmelzpunkt, UV- und IR-Spektren sowie dünnschichtchromatographisch identisch mit dem schon früher erhaltenen DNP von Dihydro-o-tolylaldehyd.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation, bei der immer der Vorlauf (Kp_{12}: 70 - 72°) weiter verwendet wird, erhält

man nahezu einheitlichen Dihydro-o-tolylaldehyd; seine Anreicherung gelingt hier deswegen, weil im Gegensatz zu den anderen Versuchen (s. S. 19) bereits von vornherein mehr an dieser tiefer siedenden Komponente vorhanden ist. Die höher siedende Komponente, das Oktatrienal, ist außerdem thermisch wesentlich instabiler, sodaß sie bei der Destillation zum größten Teil verharzt. Von dieser fast einheitlichen Fraktion, einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, gelangt man zum analysenreinen Semicarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 200° schmilzt; Literaturwerte: 196° [54], 204° [44, 77], 194° [43]. Auch das UV-Spektrum entspricht den Literaturangaben [77]:

Maximum 315 mu; Schulter 330 mμ (in Äthanol)

Durch Spalten des Semicarbazons mit Oxalsäure bzw. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons mit Lävulinsäure [111] gelangt man zu identischen Verbindungen mit den gleichen UV-Spektren, die mit den Literaturwerten übereinstimmen:

Maximum 295 mu; Minimum: 240 mμ (in n-Heptan)

2. Oktatrienal

Der Nachweis des Oktatrienal-DNP wurde dünnschichtchromatographisch erbracht. In allen untersuchten Systemen war der zweite Fleck mit authentischem Oktatrienal-DNP identisch (Benzol/Chloroform; Nitrobenzol/Cyclohexan; Chloroform/Cyclohexan).

Magnesium- und Kaliumtetramethoxyborat unterscheiden sich also auch bei der Selbstkondensation des Crotonaldehyds grundsätzlich in ihrer katalytischen Wirkung:

Magnesiumtetramethoxyborat bewirkt Tischtschenkoreaktion, Kaliumtetramethoxyborat nicht. Auch für die auffallende Beobachtung - $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ gibt in guter Ausbeute definierte Umsetzungsprodukte des Crotonaldehyds, $K[B(OCH_3)_4]$ ganz überwiegend nur Harz - kann man für den erwähnten Unterschied verantwortlich machen. Eine Tischtschenkoreaktion beseitigt die Aldehydgruppen und somit die für undefiniertes Weiterreagieren reaktivsten Stellen.

Reinigung von Crotonaldehyd

Technischer Crotonaldehyd wird mit Wasserdampf destilliert und aus der oberen Schicht als azeotropes Gemisch mit ca. 25 % Wasser vom Kp 83 - 86 ° herausfraktioniert. Nach 12-stündigem Trocknen mit $MgSO_4$ oder $CaSO_4$ läßt man den Aldehyd durch eine mit aktiviertem Kieselgel (3 Stunden bei 150°; 400 g/Liter) gefüllte Säule laufen. Bei der nachfolgenden Destillation unter peinlichem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß über eine 50 cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln geht bei 101,5 - 101,9 ° völlig reiner und unzersetzt haltbarer Crotonaldehyd über.

Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Aluminiumoxyd

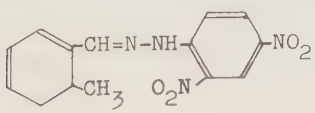
70 g (1 Mol) Crotonaldehyd gibt man auf eine mit 100 g Al_2O_3 (Woelm; neutral, Aktiv.-Stufe I) gefüllte Säule. Nach der Reaktion wird mit 150 ml Äther eluiert und über eine 10 cm Kolonne mit Glaswendeln fraktioniert:

1. Kp_{760}:	30 - 50°	80 ml	Äther
2. Kp_{12}:	20 - 50°	39 g	Crotonaldehyd (Vorlage wird gekühlt)
3. $Kp_{12-0,2}$:	70 - 110°		12,9 % Dihydro-o-tolylaldehyd und Oktatrienal
4. Rückstand		6 g	8,6 % Harz

2.4-Dinitrophenylhydrazone von Fraktion 3

Zur Adsorptionschromatographie aktiviert man das Kieselgel 3 Stunden bei 150° und schlämmt dann 80 g mit Benzol in eine Säule ein.

Man bringt 100 mg DNP-Gemisch, gelöst in 50 ml Essigester, auf und eluiert mit etwa 600 ml Benzol eine scharf abgegrenzte Zone, die 35 mg der folgenden Verbindung enthält:



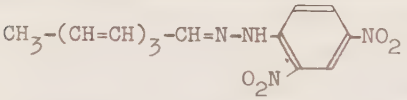
Lange, weinrote Nadeln (Methanol-Essigester-Gemisch)
Smp: 169° (Zersetzung)

2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyd-(2.4)-dinitrophenylhydrazon:

$C_{14}H_{14}O_4N_4$

Einwaage: 4,889 mg CO_2: 9,983 mg H_2O: 2,029 mg
Einwaage: 2,417 mg N_2: 0,401 ml 736 mm 22°
gefunden: 55,73 % C 4,64 % H 18,59 % N
berechnet: 55,62 % C 4,67 % H 18,54 % N

Oktatrienal-DNP bleibt beim Eluieren mit Benzol am Start, teilweise fällt es sogar aus. Mit Essigester dagegen wandert es und wird mit ca. 1 Liter eluiert. Die so erhaltenen 45 mg werden aus Nitromethan-Essigester-Gemisch umkristallisiert:



Kleine, harte, kaffeebraune Nadeln
Smp: 192° (Zersetzung)

Oktatrienal-(2.4)-dinitrophenylhydrazon:

$C_{14}H_{14}O_4N_4$

Einwaage: 4,242 mg CO_2: 8,655 mg H_2O: 1,814 mg
Einwaage: 2,146 mg N_2: 0,354 ml 736 mm 22°
gefunden: 55,68 % C 4,78 % H 18,49 % N
berechnet: 55,62 % C 4,67 % H 18,54 % N

Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit $Mg[B(OCH_3)_4]_2$

a) Aufarbeitung ohne Molekulardestillation

Durch einen 1l-Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, leitet man einen schwachen Strom nachgereinigten Stickstoffs. In dieser Apparatur gibt man zu 118 g (0,4 Mol) $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ in 300 ml absol. Äther auf einmal 280 g (4 Mol) Crotonaldehyd und erwärmt 5 Stunden auf 50°. Dann zersetzt man mit etwas weniger als der berechneten Menge 2n H_2SO_4, wäscht mit NH_4Cl-Lösung und mit Kochsalzlösung und fraktioniert:

1. Kp_{140-12}:	28 - 70°	Crotonaldehyd, Wasser, Äther, Methanol, ß-Methoxybutanal	72 g	25,6 %	
2. Kp_{12}:	50 - 110°	Vorlauf	6 g	2,1 %	2,9 %
3. $Kp_{12-0,01}$:	50 - 110°	Zwischenlauf	2 g	0,7 %	1,0 %
4. $Kp_{0,01}$:	110 - 125°	Glykolmonoesterfraktion	116 g	41,5 %	55,3 %
5. $Kp_{0,01}$:	126 - 170°	Nachlauf	32 g	11,4 %	15,2 %
6. Rückstand		Harz	42 g	15,0 %	20,0 %

Die Prozentangaben beziehen sich auf eingesetzten (links) bzw. umgesetzten Crotonaldehyd (rechts). Die Glykolmonoesterfraktion dieser Aufarbeitungsweise enthält noch 1 - 3 % Aldehyde, die anschließend mit Girardreagentien abgetrennt werden.

b) Aufarbeitung mit Molekulardestillation

Durch einen 2l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr, leitet man einen schwachen Strom nachgereinigten Stickstoffs. In dieser Apparatur gibt man zu 295 g (1 Mol) $Mg[B(OCH_3)_4]_2$ in 700 ml absol. Äther auf einmal 700 g (10 Mol) Crotonaldehyd und erwärmt 5 Stunden auf 50°. Danach zersetzt man mit 95 % der berechneten Menge 2n H_2SO_4, um jede saure Reaktion zu vermeiden. Man wäscht zuerst mit Ammonchlorid-, dann mit Kochsalzlösung und trocknet über $MgSO_4$. Anschließend verjagt man Lösungsmittel und unumgesetzten Crotonaldehyd am Rotationsverdampfer, wobei man nicht über 50° erwärmt, und erhält die Kondensationsprodukte (540 g) als braunes Öl.

Abtrennung der Aldehyde aus dem Kondensationsprodukt mit Girard-P-Reagenz

Es ist unbedingt erforderlich, dieses Reagenz unmittelbar vor der Verwendung umzukristallisieren (aus Äthanol).

540 g Kondensat werden in 1500 ml absol. Methanol gelöst, dem man genau 10 Gew.% Eisessig zugesetzt hat, dann gibt man 15 % Girard-P-Reagenz, bezogen auf die Alkoholmenge, hinzu,

erhitzt 14 Stunden zum Rückfluß und rührt die erkaltete Lösung in Eiswasser, genau 10 % der Essigsäure werden mit Soda neutralisiert, wobei Bromthymol nicht umschlagen soll. Die Wassermenge wird so gewählt, daß eine 20%ige alkoholische Lösung entsteht, hierauf wird mit Äther extrahiert, wobei die gebildeten Hydrazone quantitativ in der wässrigen Phase bleiben.

Den ätherischen Extrakt wäscht man mit Kochsalzlösung, trocknet über $MgSO_4$ und verjagt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, wobei die Badtemperatur 50° nicht übersteigt und erhält 510 g aldehydfreies Kondensat als braunes Öl.

Die wäßrige Phase wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen mit Bicarbonat- und mit Kochsalzlösung, dem Trocknen über $MgSO_4$ und dem Verjagen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wobei die Badtemperatur 50° nicht übersteigt, bleiben die Aldehyde (15 g) als gelbes Öl zurück.

Molekulardestillation der Kondensationsprodukte

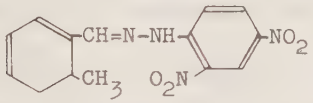
In einer Molekulardestillationsapparatur der Fa. Schott und Gen. destilliert aus dem von Aldehyden befreiten Kondensat (510 g) nach dem Vorentgasen bei 10^{-3} Torr und 30° die Glykolmonoesterfraktion (375 g) innerhalb von 3 Stunden über, wobei die pyrolyseempfindlichen Verbindungen nur 2 - 3 Minuten am 80 - 90° warmen Heizfinger bei einem Druck unter 10^{-4} Torr verweilen. Als Destillationsrückstand bleibt ein borfreies, fast schwarzes, hochviskoses Harz (93 g).

gesamte Kondensationsprodukte:	540 g	d.s. 77,2 %	
aldehydfreies Kondensat:	510 g	d.s. 72,9 %	94,4 %
Aldehyde:	15 g	d.s. 2,4 %	2,7 %
Glykolmonoesterfraktion:	375 g	d.s. 53,7 %	69,4 %
Harz:	93 g	d.s. 13,9 %	17,2 %

Die Prozentangaben beziehen sich auf eingesetzten (links) bzw. umgesetzten Crotonaldehyd (rechts).

2.4-Dinitrophenylhydrazone des Vorlaufs (Fraktion 2 S. 87)

Aus der Aldehydfraktion werden nach erneuter Destillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne (Kp_{12}: 75 - 85°) die 2.4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und chromatographisch, wie S. 25 beschrieben, getrennt. Aus 100 mg DNP-Gemisch eluiert man zunächst mit Benzol unreines "Dihydro-o-tolylaldehyd-DNP", dessen erneute Chromatographie mit Benzol-Cyclohexan-Gemisch (4 : 1) das reine DNP liefert:



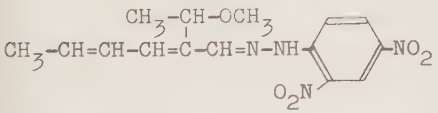
Rote Mikrokristalle
Smp: 167° (Zersetzung)

2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyd-(2.4)-dinitrophenylhydrazon:

$C_{14}H_{14}O_4N_4$

Einwaage: 4,946 mg CO_2: 10,099 mg H_2O: 2,028 mg
gefunden: 55,72 % C 4,58 % H
berechnet: 55,62 % C 4,67 % H

Mit Chloroform als Lösungsmittel werden anschließend 69 mg folgender Verbindung eluiert:



Tiefrote, glänzende Blättchen
(Methanol-Essigester-Gemisch)
Smp: 145° (Zersetzung)
2-[(α-Methoxy)-äthyl] -hexadien-(2.4)-al-(1)-(2.4)-dinitrophenylhydrazon:

$C_{15}H_{18}O_5N_4$

Einwaage: 4,540 mg CO_2: 9,015 mg H_2O: 2,220 mg
Einwaage: 3,030 mg N_2: 0,475 ml 712 mm 28°
gefunden: 54,19 % C 5,47 % H 16,65 % N
berechnet: 53,88 % C 5,43 % H 16,76 % N

Hydrierung des Vorlaufs (Fraktion 2 S. 87)

4,0 g frisch destilliertes Aldehydgemisch (Kp_{12}: 78 - 85°), gelöst in 50 ml absol. Methanol, werden mit 8,9 % Pd auf Tierkohle in einer Schüttelente hydriert:

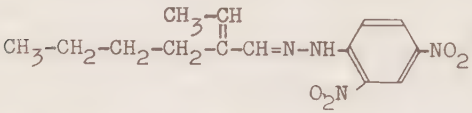
Wasserstoffverbrauch: 1930 ml; reduziert: 1760 ml
für 2 Doppelbindungen berechnet: 1160 ml (für MG = 154

Nach der Destillation über eine 10 cm Kolonne mit Glaswendeln erhält man folgende Fraktionen:

1. Kp_{760}: 56 - 65° Methanol 34 g
2. Kp_{20}: 63 - 68° hydrierte Vorlaufaldehyde 2,2 g 54 %

2.4-Dinitrophenylhydrazone des hydrierten Vorlaufs

Aus 100 mg DNP-Gemisch isoliert man mit Benzol in der schon mehrfach geschilderten chromatographischen Weise 80 mg der folgenden Verbindung:



Orangefarbene, lange Nadeln (absol. Methanol)
Smp: 123,5°

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanal spaltet durch Einwirkung der phosphorsauren Reagenzlösung Methanol ab.

2-(n-Butyl)-crotonaldehyd-(2.4)-dinitrophenylhydrazon:

$C_{14}H_{18}O_4N_4$

Einwaage: 4,890 mg CO_2: 9,830 mg H_2O: 2,590 mg
Einwaage: 3,146 mg N_2: 0,543 ml 713 mm 27°
gefunden: 54,89 % C 5,93 % H 18,41 % N
berechnet: 54,89 % C 5,92 % H 18,29 % N

Reindarstellung des Isomerengemisches von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1) durch Chromatographie der Glykolmonoesterfraktion an Al_2O_3, neutr. IV

Die bei der chromatographischen Auftrennung der Glykolmonoesterfraktion erhaltene Substanzlösung (s. S. 30) engt man am Rotationsverdampfer ein und destilliert den Rückstand bei 0,01 Torr und 100 - 110° Heizbadtemperatur in einer kleinen Sublimationsbirne an den Kühlfinger. Nach zweimaliger Destillation wird der am Kühlfinger hängende

Tropfen mit einer Hamilton- Spritze für die Gaschromatographie aufgenommen und analysiert:

Farbloses Öl
$Kp_{0,01}$: 110 - 124°

$C_{13}H_{22}O_4$

Einwaage:	4,666 mg	CO_2: 11,009 mg	H_2O: 3,754 mg
gefunden:	64,39 % C	8,95 % H	
Einwaage:	5,466 mg	CO_2: 12,882 mg	H_2O: 4,373 mg
gefunden:	64,32 % C	8,95 % H	
berechnet:	64,43 % C	9,11 % H	

Molekulargewicht:
berechnet: 242,3; gefunden: 246,9 (Osmometer; in Benzol)

Hydrogenolyse der Glykolmonoesterfraktion

Man kühlt eine Suspension von 9,5 g (0,25 Mol) $LiAlH_4$ in 500 ml absol. Äther auf -60 bis -70° ab, tropft 79 g (0,32 Mol, bezogen auf MG = 242) Glykolmonoester, gelöst in 250 ml absol. Äther, hinzu und rührt nach beendeter Zugabe noch 6 Stunden weiter. Bei dieser Temperatur zersetzt man das überschüssige Hydrid vorsichtig mit 9,5 ml H_2O, wobei die entstehenden Zwischenkomplexe zum großen Teil ausfallen, dann aber bei Zugabe von 9,5 ml 15%iger Natronlauge wieder in Lösung gehen. Mit weiteren 28,5 ml H_2O vervollständigt man die Zersetzung und rührt, nunmehr ohne Kühlung, noch 1 Stunde weiter, wobei das Aluminiumoxyd in leicht filtrierbarer Form anfällt. Über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln destilliert man das Lösungsmittel ab und anschließend im Wasserstrahlvakuum die Crotylalkoholfraktion, wobei man die Vorlage mit Aceton/Trockeneis kühlt. Im Hochvakuum geht nach wenig Zwischenlauf eine farblose, viskose Glykolfraktion über, die keinerlei Neigung zur Kristallisation zeigt.

1. Kp_{12}: 20 - 25° Crotylalkohol 9 g 75 %
2. $Kp_{0,01}$: 20 - 110° Zwischenlauf 3 g
3. $Kp_{0,01}$: 110 - 125° Glykole 45 g 79 %

Erneute Destillation der 1. Fraktion liefert trans-Crotylalkohol in analysenreiner Form:

C_4H_8O; Einwaage: 3,690 mg CO_2: 8,975 mg H_2O: 3,610 mg
gefunden: 66,37 % C 10,95 % H
berechnet: 66,63 % C 11,18 % H

Diessigester der Glykole

Man löst 25 g Glykole ($Kp_{0,01}$: 110 - 125°) in 100 ml trokkenem Pyridin und 100 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und läßt die Mischung 15 Tage lang bei Raumtemperatur stehen, wobei sie sich allmählich nach tiefbraun verfärbt. Man gießt in 500 ml 50° warmes Wasser, extrahiert mit Chloroform und wäscht mit 2n H_2SO_4 bis zur bleibenden sauren Reaktion des Waschwassers. Hierauf schüttelt man mit Bicarbonat- und schließlich mit Kochsalzlösung aus, trocknet über $MgSO_4$, verjagt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, destilliert den Rückstand im Hochvakuum und erhält als Gesamtdestillat 28 g einer farblosen Flüssigkeit.

$Kp_{0,01}$: 100 - 138° 28 g d.s. 81 %

Der relativ hohe Siedebereich der Glykoldiacetate ermöglicht es, durch sorgfältige Kolonnendestillation zum reinen Hauptprodukt zu gelangen. Dazu werden 25 g Glykoldiacetate ($Kp_{0,01}$: 100 - 138°) bei einem Rücklaufverhältnis von mindestens 1 : 100 über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln fraktioniert:

1. $Kp_{0,01}$: - 99° 1,2 g Badtemperatur 195 - 200°
2. $Kp_{0,01}$: 99 - 110° 5,3 g " 200 - 210°
3. $Kp_{0,01}$: 110 - 112° 1,7 g " 210 - 220°
4. $Kp_{0,01}$: 112 - 114° 12,5 g " 220 - 250°

Rückstandsdestillation ohne Kolonne:

5. $Kp_{0,01}$: 140 - 145° 0,5 g " 200 - 230°

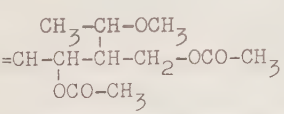
Bei der hohen Badtemperatur pyrolysieren die Ester bereits merklich, so daß sich in der Kühlfalle neben Essigsäure auch niedermolekulare Spaltprodukte finden.

Die gaschromatographische Überprüfung des Destillats zeigt, daß in Fraktion 2 die Vorpeaksubstanz lediglich zu etwa 45 % und in Fraktion 5 die Nachpeaksubstanz zu etwa 60 % angereichert sind. Es ist also aussichtslos, durch fraktionierte Destillation zu reinen Vor- bzw. Nachpeaksubstanzen zu gelangen. Dagegen erweist sich Fraktion 4 als fast reine Hauptsubstanz mit weniger als 3 % an Beimengungen. Diese Fraktion (4. $Kp_{0,01}$: 112 - 114°) ergibt bei erneuter Destillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne folgende Fraktionen:

1. $Kp_{0,5}$: 140 - 141° 3,0 g
2. $Kp_{0,5}$: 141 - 145° 3,9 g Beimengungen 1% nach GC
3. $Kp_{0,5}$: 145 - 150° 1,6 g

Die reinste Fraktion (2) wird nochmals in einer kleinen Apparatur destilliert, um sie von niedermolekularen Pyrolyseprodukten zu befreien:

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-diacetat



Farbloses Öl
$Kp_{0,01}$: 113 - 114°

$C_{13}H_{22}O_5$; Einwaage: 3,889 mg CO_2: 8,628 mg H_2O: 3,088 mg
gefunden: 60,55 % C 8,88 % H
berechnet: 60,44 % C 8,59 % H

Durch katalytische Hydrierung von 1 g Glykoldiacetat ($Kp_{0,01}$: 114°) mit 8,9 % Pd auf Tierkohle in 25 ml absol. Methanol resultiert 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-diacetat.

Wasserstoffverbrauch: 112 ml bei 732 mm und 22°
V_o: 90 ml; berechnet: 87,5 ml

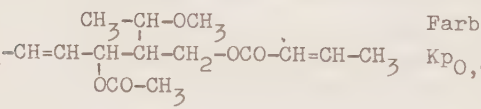
Zum gleichen Produkt führt die Acetylierung des Diols, das aus der Ketalspaltung hervorgeht (s. S. 49).

Acetylierung der Glykolesterfraktion

Man löst 20 g (0,083 Mol) Glykolmonoester ($Kp_{0,01}$: 120 - 124°) in 100 ml trockenem Pyridin und 100 ml frisch destilliertem Acetanhydrid, läßt 15 Tage bei Raumtemperatur stehen, arbeitet in der bereits geschilderten Weise auf (s. S. 92) und erhält ein farbloses Öl vom $Kp_{0,01}$: 116 - 120° ; Ausbeute 19,5 g (84 %).

Nach zwei- bis dreimaligem Destillieren über eine 10 cm Vigreuxkolonne, wobei immer die mittlere Fraktion weiterverwendet wird, liegt die Hauptsubstanz in analysenreiner Form vor:

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)-crotonat-(1)-acetat-(



Farbloses Öl
$Kp_{0,01}$: 118°

$C_{15}H_{24}O_5$; Einwaage: 4,117 mg CO_2: 9,530 mg H_2O: 3,140 mg
gefunden: 63,18 % C 8,54 % H
Einwaage: 5,483 mg CO_2: 12,629 mg H_2O: 4,183 mg
gefunden: 63,17 % C 8,53 % H
Einwaage: 5,005 mg CO_2: 11,599 mg H_2O: 8,66 mg
gefunden: 63,25 % C 8,66 % H
berechnet: 63,36 % C 8,51 % H

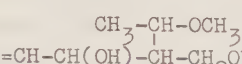
Molekulargewicht:
berechnet: 284,2; gefunden: 282,3 (Osmometer; in Benzol)

Reindarstellung der Alkoholkomponente der Glykolmonoester

Zu einer Suspension von 0,4 g (0,01 Mol) $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Äther tropft man 3 g (0,01 Mol) analysenreines Glykolmonoesteracetat, gelöst in 30 ml absol. Äther, hinzu und rührt danach noch 30 Minuten weiter. Man zersetzt unter intensiver Kühlung zuerst mit 0,4 ml H_2O, dann mit 0,4 ml 15%iger KOH und zuletzt mit 1,2 ml H_2O, filtriert das Aluminiumoxyd ab, verjagt das Lösungsmittel und destilliert den hygroskopischen Rückstand im Hochvakuum:

$Kp_{0,05}$: 121,5 - 122,5° 1,3 g 70 %

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexen-(4)-diol-(1.3)



Farbloses, hygroskopisches und viskoses Öl

$Kp_{0,05}$: 122°

$C_9H_{18}O_3$; Einwaage: 4,159 mg CO_2: 9,444 mg H_2O: 3,780 mg

gefunden: 61,97 % C 10,17 % H

berechnet: 62,04 % C 10,41 % H

Katalytische Hydrierung des Diols mit 8,9 % Pd auf Tierkohle in Methylacetat:

Wasserstoffverbrauch für 1 g Diol: 146 ml bei 736 mm und 22°

V_o: 131 ml; berechnet 129 ml

Das so dargestellte 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) ist mit den Präparaten, die über andere Zwischenstufen erhalten werden, identisch.

Reindarstellung von
2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)-acetat-(3)

5,2 g (0,0183 Mol) analysenreines Glykolmonoesteracetat werden in 50 ml absol. Methanol mit 8,9 % Pd auf Tierkohle katalytisch hydriert:

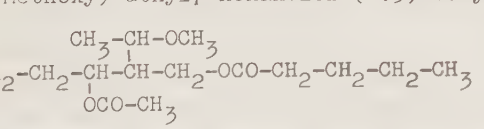
Wasserstoffverbrauch: 905 ml bei 745 mm und 16°

V_o: 828 ml; berechnet 820 ml

Bei der nachfolgenden Hochvakuumdestillation erhält man 4,9 g einer farblosen Flüssigkeit.

$Kp_{0,01}$: 116° 4,9 g 93 %

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)-acetat-(3)



Farbloses Öl

$Kp_{0,1}$: 122,5°

$C_{15}H_{28}O_5$; Einwaage: 4,315 mg CO_2: 9,919 mg H_2O: 3,684 mg

gefunden: 62,75 % C 9,55 % H

berechnet: 62,47 % C 9,79 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 288,4; gefunden: 288,2 (Osmometer; in Toluol)

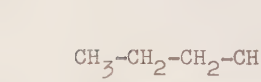
Hydrogenolyse des hydrierten Glykolmonoesteracetats

Man suspendiert 0,4 g (0,01 Mol) $LiAlH_4$ in 30 ml absol. Äther und tropft 3 g (0,01 Mol) 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-butyrat-(1)-acetat-(3), gelöst in 50 ml absol. Äther, hinzu, rührt noch 30 Minuten weiter, arbeitet wie beim unhydrierten Diol (s. S. 94) auf und erhält 1,4 g eines hygroskopischen und viskosen Öles:

$Kp_{0,01}$: 91,5 - 92° 1,4 g 76 %

Nach erneuter Destillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne liegt das Diol in analysenreiner Form vor:

- [(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)



Farbloses, hygroskopisches Öl
$Kp_{0,1}$: 108 - 109°

$C_9H_{20}O_3$; Einwaage: 4,519 mg CO_2: 10,159 mg H_2O: 5,49 mg
gefunden: 61,35 % C 11,40 % H
berechnet: 61,33 % C 11,44 % H

Oxydation der hydrierten Glykolmonoesterfraktion nach Sarett [101]

Zu 50 ml trockenem Pyridin gibt man bei 15 - 20° portionsweise unter ständigem Umschütteln 5 g CrO_3. Dabei löst sich zunächst eine geringe Menge an CrO_3 unter intensiver Rotfärbung. Nach einigen Minuten fällt der intensiv gelb gefärbte CrO_3-Pyridin-Komplex aus. Bei der Zugabe des restlichen CrO_3 muß man darauf achten, die Reaktionstemperatur unter 30° zu halten, da die Mischung dazu neigt, sich spontan zu entzünden.

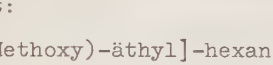
Zu dieser Suspension des CrO_3-Pyridin-Komplexes in Pyridin gibt man bei Zimmertemperatur auf einmal 5 g (0,021 Mol) hydrierte Glykolmonoesterfraktion. Nach etwa 10 Minuten setzt die Reaktion ein, die sich durch Wärmetönung und Verfärbung nach tiefdunkelrot zu erkennen gibt. Man läßt die Reaktions-

mischung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt sie dann in 200 ml 0,5 n H_2SO_4 und extrahiert fünfmal mit je 100 ml Essigester. Durch Ausschütteln mit 2n H_2SO_4 bis zur bleibenden sauren Reaktion des Waschwassers entfernt man das Pyridin aus dem Essigesterextrakt, wäscht sodann mit Bicarbonat- und mit Kochsalzlösung neutral, trocknet über $MgSO_4$, verjagt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum.

1. Kp_{12}: 60 - 120° 0,2 g
2. Kp_{12}: 120 - 150° 3,5 g 70 % (für MG = 246)

Dreimaliges Redestillieren, wobei man immer die mittleren Siedefraktionen weiterverwendet, führt zu einem Produkt, das nach dem Gaschromatogramm weniger als 1 % Beimengungen enthält:

2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexanon-(3)-ol-(1)-butyrat



Farblose Flüssigkeit
Kp_{12}: 140 - 142°

$C_{13}H_{24}O_4$; Einwaage: 8,417 mg CO_2: 19,775 mg H_2O: 7,379 mg
gefunden: 64,12 % C 9,81 % H
berechnet: 63,90 % C 9,90 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 244,3; gefunden 237 (Osmometer; in Chloroform)

Hydrogenolyse der hydrierten Glykolmonoesterfraktion

Zu einer Suspension von 6 g (0,16 Mol) $LiAlH_4$ in 300 ml absol. Äther tropft man 30 g (0,127 Mol) Glykolmonoestergemisch, gelöst in 300 ml absol. Äther, und rührt nach beendeter Zugabe noch 2 Stunden weiter. Das überschüssige Hydrid zersetzt man unter intensiver Kühlung vorsichtig mit 6 ml Wasser, danach mit 6 ml 15%iger NaOH und zuletzt noch mit 18 ml Wasser, filtriert das Aluminiumoxyd ab und entfernt das Lösungsmittel über eine 30 cm Spiegelkolonne. Bei der anschließenden Destillation des n-Butanols im Wasserstrahlvakuum kühlt man die Vorlage mit Aceton/Trockeneis; im Hochvakuum geht dann die Glykolfraktion als farb-

loses, viskoses Öl über.

1. Kp_{11}:	30 - 35°	n-Butanol	6,9 g	88 %
2. $Kp_{11-0,2}$:	30 - 94°	Zwischenlauf	1,1 g	
3. $Kp_{0,2}$:	95 - 110°	Glykolfraktion	18,3 g	84 %

Nach erneuter Destillation von Fraktion 1 über eine 10 cm Kolonne mit Glaswendeln erhält man analysenreines n-Butanol:

$C_4H_{10}O$; Einwaage: 6,653 mg CO_2: 15,760 mg H_2O: 7,978 mg
gefunden: 64,65 % C 13,42 % H
berechnet: 64,81 % C 13,60 % H

Acetonketale der hydrierten Glykole

10 g (0,06 Mol) Glykolgemisch (vorige Fraktion 3) werden mit 8 g (0,14 Mol) Aceton und 1 g Toluol-p-sulfonsäure in 50 ml Benzol unter Benützung eines wirksamen Wasserabscheiders 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt, wobei sich 0,7 ml H_2O abscheiden. Man neutralisiert mit 0,54 g Triäthylamin, destilliert und gewinnt folgende Fraktionen:

1. Kp_{12}:	99 - 104°	Ketale (I und II)	7,5 g 61 %
2. $Kp_{0,2}$:	50 - 110°	Ausgangssubstanz u. Zwischenlauf	3,5 g

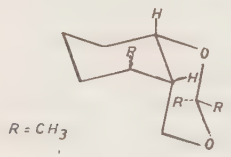
Fraktion 2 ergibt nach erneutem Umsatz:

1. Kp_{12}:	99 - 104°	Ketale (I und II)	1,2 g
2. $Kp_{0,2}$:	50 - 110°	Ausgangssubstanz u. Zwischenlauf	2,2 g

Der Gesamtumsatz beträgt 72 % (für MG = 176).

Die beiden Ketale (I und II) werden in der bereits (s. S. 49) geschilderten Weise durch präparative Gaschromatographie getrennt

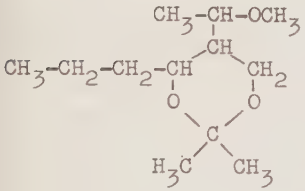
"Ketal I" ist das cyclische Acetonketal von 1-(äq)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan:



$C_{11}H_{20}O_2$; Einwaage: 5,582 mg
CO_2: 14,575 mg H_2O: 5,448 mg
gefunden: 71,26 % C 10,92 % H
berechnet: 71,69 % C 10,94 % H

Es ist mit dem Ketal der Diensynthese (s. S.65) nach IR-Spektrum und Gaschromatogramm identisch.

"Ketal II", das ca. 90 % der Gesamtmenge ausmacht, stellt das Acetonketal von 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) dar.



Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch

Kp_{11}: 95 - 96°

$C_{12}H_{24}O_3$; Einwaage: 4,867 mg
CO_2: 11,835 mg H_2O: 4,890 mg
gefunden: 66,40 % C 11,24 % H
berechnet: 66,23 % C 11,18 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 216,3; gefunden: 210,5 (Osmometer; in Chloroform)

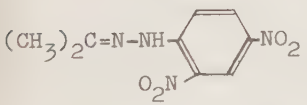
Spaltung von "Ketal II" in 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) und Aceton:

In einer kleinen Destillationsapparatur versetzt man 1,2 g (0,055 Mol) "Ketal II" mit 0,15 ml (0,08 Mol) Wasser und 1 Tropfen 2n HCl, erwärmt, neutralisiert mit festem $NaHCO_3$ und destilliert das entstandene Aceton ab. Anschließend geht im Hochvakuum eine viskose und hygroskopische Flüssigkeit über:

$Kp_{0,05}$: 87° 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3) 0,7 g 72 %

Dieses Glykol ist mit den auf anderem Weg dargestellten Präparaten infrarotspektroskopisch identisch (s. S. 95, 96).

Das Aceton aus "Ketal II" wird als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt:



Lange, gelbe Nadeln (Methanol)
Smp: 127°; ein Mischschmelzpunkt mit authentischem Material ergibt keine Depression.

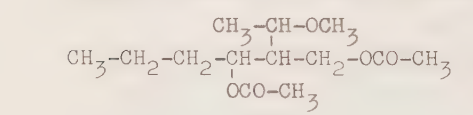
$C_9H_{10}O_4N_4$; Einwaage: 4,536 mg CO_2: 7,535 mg H_2O: 1,720 mg
gefunden: 45,33 % C 4,24 % H
berechnet: 45,38 % C 4,23 % H

Reindarstellung von
2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-diacetat

In einem 15 ml Kölbchen erhitzt man 0,7 g (0,04 Mol) Glykol (aus der Spaltung von "Ketal II") mit 10 ml Isopropenylacetat und 1 Tropfen c. H_2SO_4 15 min zum Rückfluß. Sodann destilliert man das entstehende Aceton langsam ab, nimmt mit 20 ml Äther auf, wäscht mit Bicarbonat- und mit Kochsalzlösung, trocknet über $MgSO_4$ und verjagt den Äther über eine 10 cm Kolonne mit Glaswendeln. Anschließend geht der Ester (nunmehr ohne Kolonne) als farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch über. Ein Nachlauf fällt dabei nicht an, das Diol ist also praktisch quantitativ umgesetzt worden.

$Kp_{0,2}$: 99° 0,75 g 72 %

Nach erneuter Destillation liegt der Diester in analysenreiner Form vor: 2-[(α-Methoxy)-äthyl]-hexandiol-(1.3)-diacetat



$C_{13}H_{24}O_5$; Einwaage: 4,905 mg
CO_2: 10,800 mg H_2O: 3,980 mg
gefunden: 60,09 % C 9,08 % H
berechnet: 59,98 % C 9,29 % H

Dieses Präparat ist infrarotspektroskopisch identisch mit dem Produkt, das durch Hydrieren des ungesättigten Diessigesters entsteht (s. S. 93).

Darstellung von 2-Äthylhexandiol-(1.3)

50 g (0,28 Mol) 2-Äthylhexandiol-(1.3)-butyrat-(1) (durch Selbstkondensation von Butanal mit Magnesiumtetramethoxyborat nach G. Hesse und M. Maurer [14]) erhalten) werden mit 200 ml 15%iger wäßriger KOH 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das entstehende Diol ist nur begrenzt wasserlöslich, sodaß sich der größte Teil davon im Scheidetrichter abtrennen läßt. Aus der wäßrigen Phase wird es nach Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Bei der nachfolgenden Destillation der

getrockneten und vereinten Anteile über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln fällt das Diol gleich in analysenreiner Form an:

$Kp_{0,2}$: 85° 2-Äthylhexandiol-(1.3) 30 g 88 %

$C_8H_{18}O_2$; Einwaage: 4,107 mg
CO_2: 9,879 mg H_2O: 4,530 mg

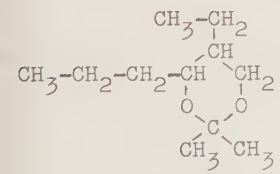
gefunden: 65,65 % C 12,35 % H
berechnet: 65,71 % C 12,41 % H

Darstellung des Acetonketals von 2-Äthylhexandiol-(1.3)

15 g (0,1 Mol) 2-Äthylhexandiol-(1.3) werden mit 10 g (0,23 Mol) Aceton und 1 g Toluol-p-sulfonsäure 12 Stunden unter Benützung eines wirksamen Wasserabscheiders zum Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert mit 0,54 g Triäthylamin und fraktioniert über eine 10 cm Kolonne mit Stahlwendeln:

1. Kp_{11}: 85 - 87° Acetonketal 13,6 g 71 %
2. $Kp_{0,2}$: 50 - 83° Zwischenlauf 1,3 g
3. $Kp_{0,2}$: 83 - 85° Ausgangsdiol 3,0 g 20 %

Nochmals destilliert, liegt das Ketal von 2-Äthylhexandiol-(1.3) analysenrein vor:



Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch
Kp_{11}: 85°
$C_{11}H_{22}O_2$; Einwaage: 3,964 mg
CO_2: 10,314 mg H_2O: 4,152 mg

gefunden: 71,01 % C 11,72 % H
berechnet: 70,92 % C 11,90 % H

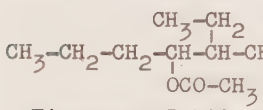
Darstellung von 2-Äthylhexandiol-(1.3)-diacetat

Man erhitzt 5 g (0,022 Mol) 2-Äthylhexandiol-(1.3) mit 25 ml Acetonenolacetat und 1 Tropfen c. H_2SO_4 15 min zum Rückfluß und destilliert das entstehende Aceton ab. Man nimmt mit 25 ml Äther auf, wäscht mit Natriumbicarbonat- und mit Kochsalzlösung, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert

über eine Vigreuxkolonne:

1. Kp_{12}: 30 - 123° Reagenz und Zwischenlauf
2. Kp_{12}: 124 - 125° 2-Äthylhexandiol-(1.3)-diacetat 7,0 g 89 %

Bei nochmaliger Destillation erhält man den Ester analysenrein:



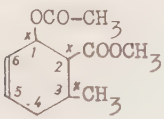
Farblose Flüssigkeit
Kp_{11}: 124°
$C_{12}H_{22}O_4$

Einwaage: 5,402 mg CO_2: 12,367 mg H_2O: 4,755 mg
gefunden: 62,48 % C 9,85 % H
berechnet: 62,58 % C 9,63 % H

Diensynthese von 1-Acetoxybutadien mit Crotonsäuremethylester

Man erhitzt 30 g (0,27 Mol) 1-Acetoxybutadien (cis/trans-Gemisch im Verhältnis 25 : 75) mit 100 g (1 Mol) Crotonsäuremethylester 6 Tage lang auf 120°. Nach dem Verjagen des überschüssigen Crotonsäuremethylesters am Rotationsverdampfer destilliert man aus dem farblosen Rückstand (63 g) im Hochvakuum das analysenreine Stereoisomerengemisch von 1-Acetoxy-2-carbonsäuremethylester-3-methylcyclohexen-(5) über.

$Kp_{0,01}$: 89 - 94° 22,8 g 40 %
Rückstand: 39 g fast farbloses, Fäden ziehendes Harz



$C_{11}H_{16}O_4$; Einwaage: 5,414 mg
CO_2: 12,311 mg H_2O: 3,657 mg
gefunden: 62,06 % C 7,55 % H
berechnet: 62,25 % C 7,60 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 212,2; gefunden 221,1 (Osmometer; in Benzol)

Reduktion des Dienadduktes

Zu einer Suspension von 3,8 g (0,1 Mol) $LiAlH_4$ in 250 ml absol. Äther tropft man 10 g (0,047 Mol) 1-Acetoxy-2-carbonsäuremethylester-3-methylcyclohexen-(5)-Isomerengemisch, gelöst in 100 ml absol. Äther. Danach rührt man noch ca.

2 Stunden weiter, zersetzt dann das überschüssige Reagenz unter intensiver Kühlung mit 3,8 ml H_2O und hydrolysiert die entstehenden Zwischenkomplexe mit 3,8 ml 15%iger NaOH. Bei der Zugabe weiterer 11,5 ml H_2O fällt das Aluminiumoxyd in leicht filtrierbarer Form aus. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt das Isomerengemisch von 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen als fast farblose Kristallmasse zurück; Ausbeute: 5,5 g (82 %).

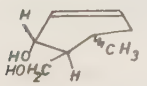
Anmerkung: Bei Anwesenheit größerer Mengen an Wasser oder hydroxylhaltiger Lösungsmittel während des Aufarbeitens bildet sich aus den alkaliempfindlichen farblosen Kristallen sofort eine braune Schmiere, aus der sich nur sehr geringe Mengen an farblosen Kristallen isolieren lassen.

Trennung der Isomeren

a) Aus viel Chloroform kristallisiert nur die höherschmelzende trans-Form aus, die einige Male umkristallisiert, bei 136-137° schmilzt. Aus der Mutterlauge verjagt man das Lösungsmittel, kristallisiert den Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff um und gelangt so zur reinen cis-Form, die bei 91,5° schmilzt.

b) Aus siedendem Toluol oder Xylol fallen zuerst hexagonale, durchscheinende Plättchen aus, die man rasch absaugt. 3 bis 4 mal aus viel Xylol umkristallisiert, wobei man immer nur bis 45 - 50° abkühlen läßt, schmelzen sie bei 136 - 137°. Aus den Mutterlaugen kristallisiert nach einigem Stehen das andere Isomere in Form langer, feiner Nadeln aus, die man mehrmals aus Xylol oder Toluol umkristallisiert, wobei man immer die zuletzt ausfallenden Fraktionen weiterverwendet, bis sie bei 90 - 91° schmelzen.

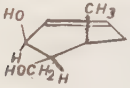
1-(äq)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5):



Durchscheinende, hexagonale Plättchen (Xylol); derbe Nadeln (Chloroform)
Smp: 137°

$C_8H_{14}O_2$; Einwaage: 4,616 mg CO_2: 11,485 mg H_2O: 4,130 mg
gefunden: 67,90 % C 10,02 % H
berechnet: 67,57 % C 9,93 % H

1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5):



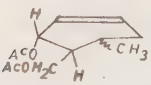
Lange, feine Nadeln (Xylol)
kurze, verästelte Nädelchen (CCl_4)
Smp: 91,5°
$C_8H_{14}O_2$; Einwaage: 3,880 mg
CO_2: 9,570 mg H_2O: 3,492 mg
gefunden: 67,32 % C 10,07 % H
berechnet: 67,57 % C 9,93 % H

Acetylierung der Allyldiole

a) Acetylierung von
1-(äq)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

Man löst 150 mg trans-Diol (Smp: 136°) in 10 ml Pyridin und 10 ml Essigsäureanhydrid und läßt 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Zur Aufarbeitung gießt man die tiefbraun gefärbte Reaktionsmischung in 50° warmes Wasser, extrahiert mit $HCCl_3$, schüttelt den Extrakt mit 2n H_2SO_4 bis zur bleibenden sauren Reaktion des Waschwassers aus, wäscht mit Bicarbonat- und mit Kochsalzlösung neutral, trocknet über $MgSO_4$, verjagt das Lösungsmittel und kristallisiert den farblosen Rückstand aus Petroläther um; Ausbeute: 140 mg (73 %).

1-(äq)-Acetoxy-2-(äq)-acetoxymethyl-3-methylcyclohexen-(5):



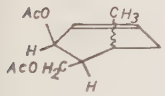
Smp: 42°
$C_{12}H_{18}O_4$; Einwaage: 4,333 mg
CO_2: 10,137 mg H_2O: 3,193 mg
gefunden: 63,85 % C 8,24 % H
berechnet: 63,70 % C 8,02 % H

Dieses Derivat des trans-Diols ist in den entsprechenden Acetaten der Glykole aus der Crotonaldehydkondensation mit Magnesiumtetramethoxyborat nicht vorhanden.

b) Acetylierung von
1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

Man acetyliert das cis-Diol (Smp: 90°) in der eben beschriebenen Weise und erhält ein farbloses Öl, das erst bei ca. -30° erstarrt und somit zur Reinigung destilliert wird. 200 mg cis-Diol ergeben 120 mg Destillat, das nach dem Gaschromatogramm isomerenfrei ist.

1-(ax)-Acetoxy-2-(äq)-acetoxymethyl-3-methylcyclohexen-(5):



Farblose Flüssigkeit
$Kp_{0,01}$: 86°
$C_{12}H_{18}O_4$; Einwaage: 6,915 mg
CO_2: 16,065 mg H_2O: 5,033 mg
gefunden: 63,40 % C 8,14 % H
berechnet: 63,70 % C 8,02 % H

Diese Substanz ist auch in den Glykoldiacetatgemischen aus der Crotonaldehydkondensation mit Magnesiumtetramethoxyborat vorhanden.

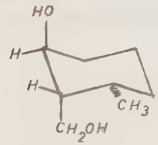
Hydrierung der Allyldiole

a) Katalytische Hydrierung von
1-(ax)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

1 g (0,007 Mol) trans-Diol (Smp: 136°) wird in 10 ml absol. Methanol mit 8,9 % Pd auf Tierkohle hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme filtriert man den Katalysator ab, verjagt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert den viskosen Rückstand im Hochvakuum. Das Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei 70° scharf schmelzen; Ausbeute: 0,75 g (74 %).

Wasserstoffverbrauch: 177 ml bei 734 mm und 23°
V_o: 159 ml; berechnet: 157,5 ml

1-(ax)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan:



Nadeln (n-Hexan)
Smp: 70°
$C_8H_{16}O_2$; Einwaage: 4,766 mg
CO_2: 11,667 mg 4,751 mg H_2O

gefunden: 66,81 % C 11,15 % H
berechnet: 66,63 % C 11,18 % H

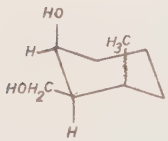
Dieses trans-Diol bildet kein cyclisches Acetonketal; unter verschärften Reaktionsbedingungen erhält man Produkte, in denen Doppelbindungen und Carbonylfunktionen nachweisbar sind.

b) Katalytische Hydrierung von
1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexen-(5)

Aus 1 g (0,007 Mol) cis-Diol (Smp: 90°) erhält man unter den gleichen Bedingungen das entsprechende cis- Cyclohexanderivat, das hier sofort kristallin anfällt und nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 96 - 97° schmilzt; Ausbeute: 0,8 g).

Wasserstoffverbrauch: 173 ml bei 735 mm und 22°
V_o: 155 ml; berechnet: 157,5 ml

1-(ax)-Hydroxy-2-(äq)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan



Hexagonale Prismen (Xylol)
Smp: 97°
$C_8H_{16}O_2$; Einwaage: 4,320 mg
CO_2: 10,557 mg H_2O: 4,342 mg
gefunden: 66,69 % C 11,25 % H
berechnet: 66,63 % C 11,18 % H

Dieses cis-Diol (Smp: 97°), das ein mit Ketal I der Crotonaldehydkondensation identisches Acetonketal bildet, ist am einfachsten durch Reduktion des hydrierten Dienadduktes zugänglich, da es aus dem dabei anfallenden Glykolgemisch als einziges auskristallisiert.

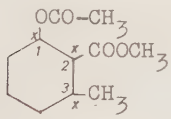
Hydrierung des Dienadduktes

8 g (0,0378 Mol) 1-Acetoxy-2-carbonsäuremethylester-3-methyl-cyclohexen-(5)-Isomerengemisch, gelöst in 50 ml absol. Methanol werden mit 8,9 % Pd auf Tierkohle hydriert.

Wasserstoffverbrauch: 1095 ml
V_o: 990 ml; berechnet: 960 ml

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Verjagen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer geht bei der nachfolgenden Hochvakuumdestillation ein analysenreines Isomerengemisch von 1-Acetoxy-2-carbonsäuremethylester-3-methylcyclohexan über.

$Kp_{0,1}$: 85 - 87° 7,5 g 93 %



Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch

$C_{11}H_{18}O_4$; Einwaage: 4,710 mg
CO_2: 10,647 mg H_2O: 3,562 mg
gefunden: 61,69 % C 8,47 % H
berechnet: 61,66 % C 8,47 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 214,3; gefunden: 215,6 (Osmometer; in Benzol)

Reduktion des hydrierten Dienadduktes

Zu einer Suspension von 1,9 g (0,05 Mol) $LiAlH_4$ in 100 ml absol. Äther tropft man 6,5 g (0,03 Mol) 1-Acetoxy-2-carbonsäuremethylester-3-methylcyclohexan-Isomerengemisch, gelöst in 50 ml absol. Äther, und rührt nach beendeter Zugabe noch 2 Stunden weiter. Man zersetzt mit 1,9 ml H_2O, dann mit 1,9 ml 15%iger NaOH und zuletzt noch mit 5,7 ml H_2O, filtriert das entstandene Aluminiumoxyd ab, verjagt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand im Hochvakuum, wobei eine viskose, etwas muffig riechende Flüssigkeit übergeht, aus der sich langsam farblose Kristalle abscheiden.

$Kp_{0,01}$: 102 - 107° 3,7 g 85 %

Dieses viskose Öl stellt ein analysenreines Isomerengemisch von 1-Hydroxy-2-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan dar:

$C_8H_{16}O_2$; Einwaage: 6,274 mg CO_2: 15,273 mg H_2O: 6,228 mg
gefunden: 66,44 % C 11,11 % H
berechnet: 66,63 % C 11,18 % H

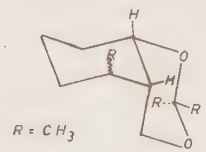
Das aus dem Gemisch spontan auskristallisierende cis-Diol schmilzt nach dem Umkristallisieren aus viel Xylol bei 97° scharf; ein Mischschmelzpunkt mit dem durch Hydrieren des ungesättigten cis-Diols (Smp 91°) erhaltenen Präparats ergibt keine Depression.

Cyclisches Acetonketal von
1-(äq)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan

1,0 g (0,007 Mol) cis-Diol (Smp: 97°) werden mit 1,2 ml Aceton und 0,5 g Toluol-p-sulfosäure in 50 ml Benzol unter Benützung eines wirksamen Wasserabscheiders 2 Stunden lang zum Rückfluß erhitzt, wobei sich rasch 0,1 ml H_2O abscheiden. Man neutralisiert mit 0,27 g Triäthylamin und destilliert das analysenreine Acetonketal im Wasserstrahlvakuum ab.

Kp_{11}: 90 - 90,5° 0,7 g 55 %

Acetonketal von
1-(äq)-Hydroxy-2-(ax)-hydroxymethyl-3-methylcyclohexan:



Farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch

$C_{11}H_{20}O_2$; Einwaage: 5,285 mg
CO_2: 13,840 mg H_2O: 5,250 mg
gefunden: 71,50 % C 11,13 % H
berechnet: 71,69 % C 10,94 % H

Molekulargewicht:
berechnet: 184,3; gefunden: 188,7 (Osmometer; in $HCCl_3$)

Selbstkondensation des Crotonaldehyds mit Kaliumtetramethoxyborat

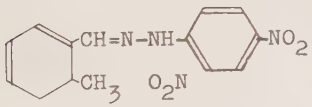
In der gleichen Apparatur wie bei der Kondensation mit Magnesiumtetramethoxyborat suspendiert man 25 g (0,15 Mol) Kaliumtetramethoxyborat in 100 ml absol. Äther. Wenn das Wasserbad 55° erreicht hat, läßt man aus dem Tropftrichter auf einmal 20 - 30 ml Crotonaldehyd in den Kolben fließen. Erst wenn die Reaktion eingesetzt hat, was man an der Verfärbung des Reaktionsgemisches über gelb nach orange erkennt, tropft man innerhalb von 2 Stunden den restlichen Aldehyd hinzu, insgesamt 105 g (1,5 Mol), und rührt noch 2 Stunden weiter.

Man zersetzt mit der berechneten Menge 2n H_2SO_4, wäscht neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert:

1. $Kp_{144-100}$: 30 - 50° Crotonaldehyd, Wasser 4 g
2. $Kp_{12-0,01}$: 50 - 110° "Dihydro-o-tolylaldehyd", Oktatrienal u.a. 23 g 21 %
3. Rückstand: "Polycrotonaldehyd" 73 g 70 %

2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyd-(2.4)dinitrophenylhydrazon

Von den gesamten destillierbaren Reaktionsprodukten (Fraktion 2) sind die DNPs gefällt worden, aus denen das DNP des 2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehyds in der bereits beschriebenen Weise (s. S. 83) adsorptionschromatographisch isoliert worden ist:



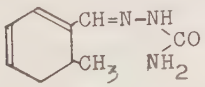
Lange, weinrote Nadeln
(Methanol-Essigester-Gemisch)
Smp: 172°

$C_{14}H_{14}O_4N_4$

Einwaage: 4,377 mg CO_2: 8,925 mg H_2O: 11,910 mg
Einwaage: 2,876 mg N_2: 0,485 ml 723 mm 28°
gefunden: 55,64 % C 4,88 % H 18,22 % N
berechnet: 55,62 % C 4,67 % H 18,54 % N

2-Methyl-(2.3)-dihydrobenzaldehydsemicarbazon

Durch wiederholtes Fraktionieren der destillierbaren Kondensationsprodukte über eine 10 cm Kolonne mit Glaswendeln, wobei immer der bei Kp_{11}: 70 - 72° übergehende Anteil aufgefangen wird, erhält man eine Fraktion, die ein kristallines Semicarbazon bildet:



Hellgelbe, durchschimmernde Blättchen
(absol. Äthanol)
Smp: 200°

$C_9H_{13}ON_3$; Einwaage: 4,564 mg CO_2: 10,090 mg H_2O: 2,932 mg
Einwaage: 3,396 mg N_2: 0,715 ml 736 mm 24°
gefunden: 60,33 % C 7,18 % H 23,43 % N
berechnet: 60,31 % C 7,31 % H 23,45 % N

Literaturverzeichnis

1) A. Pfeifer, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 699 (1872)
2) F. Urech, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 191, 1744 (1879)
3) S. Urbain, Bull. Soc. chim. France 3, 13, 1048 (1895)
4) W. Fossek, Mh. Chem. 2, 614 (1881)
5) L. Brauchbar, L. Kohn, Mh. Chem. 19, 354 (1898)
6) A. Franke, L. Kohn, Mh. Chem. 19, 16 (1898)
7) W. Tischtschenko, C. 18, II, 1310 (1906)
8) Grignard, Fluchaire, Ann. (10)9, 5 (1928)
9) J.v.Braun, G. Manz, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1696 (1934)
10) M.S. Kulpinski, F.F. Nord, J. org. Chemistry 8, 256 (1943)
11) F.J. Villani, F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 68, 1674 (1946)
12) F.J. Villani, F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 69, 2605 (1947)
13) A.H. Andersen, R.M. Kitchen, C.H. Neufeld, J. Amer. chem. Soc. 70, 861 (1948)
14) G. Hesse, M. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 658, 21 (1962)
15) H. Block, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1963, S. 39
16) J. Smedley, J. chem Soc. (London) 99, 1627 (1911)
17) R. Kuhn, A. Winterstein, Helv. chim. Acta 12, 493 (1929)
18) R. Kuhn, M. Hoffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2164 (1930)
19) R. Kuhn, Ch. Grundmann, W. Badstübner, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 98 (1936)
20) F.G. Fischer, K. Hultsch, W. Flaig, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 370 (1937)
21) W. Langenbeck, Chemiker-Ztg. 62, 495 (1938)
22) J. Schmitt, A. Obermeit, Liebigs Ann. Chem. 547, 285 (1941)
23) R. Kuhn, Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2274 (1938)
24) H.L. du Mont, H. Fleischhauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1958 (1938)
25) T. Reichstein, C. Amman, G. Trivelli, Helv. chim. Acta 15, 261 (1932)
26) F.G. Fischer, A. Marschall, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2825 (193
27) R. Kuhn, Ch. Grundmann, H. Trischmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248, IV, (1937)
28) R. Pummerer, F. Aldebert, F. Büttner, F. Graser, E. Pirson, H. Rick, H. Sperber, Liebigs Ann. Chem. 583, 161 (1953)
29) E. Lieber, U.S. Patent 2 433 851 Jan. 6. 1948; C. A. 42, 2423 (1948)

30) Y. Orito, Repts. Gov. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo, 48, 35 (1953); C. A. 48,9898 (1954)
31) R. Nahum, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 849 (1951)
32) P. G. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 57, 1112 (1935)
33) H. Mackle, L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47, 691 (1951)
34) O. Polansky, Mh. Chem. 88, 91 (1957)
35) G. Meier, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 1016 (1943); 77, 108 (194
36) I.G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 554 949, Friedländer XIX, 955;
A. Wacker, Dtsch. Reichs-Pat. 160 456 v. 15. 5. 1938, C. 1941, II, 2021
37) R.H. Hall, B.K. Howe, J. Chem. Soc. (London), 1949, 2723
38) L.L. Gershbein, C.D. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 69, 241 (1947)
39) H. Farmer, T.N. Mehta, J. chem. Soc. (London) 1931, 2561
40) D.T. Warner, O.A. Moe, U.S. Patente 2 546 958 und 2 546 960 April 3. 1951; C. A. 45, 8036 (1951)
41) H. Meerwein, J. prakt. Chem. 97, 225 (1918)
42) O.A. Moe, D.T. Warner, J. Amer. chem. Soc. 71, 1251 (1949)
43) S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 569, 198 (1950)
44) P.Y. Blanc, Helv. chim. Acta 41, 625 (1958)
45) W. Langenbeck, R. Grochalski, Z. physik. Chem. 197, 191 (1951)
46) W. Langenbeck, R. Sauerbier, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1540 (1937)
47) M. Delépine, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 394 (1910)
48) M. Delépine, Ann. Chimie 2, 389 (1910)
49) J. Jaques, Ann. Chimie (11) 20, 363 (1945)
50) E. Späth, R. Lorenz, E. Freund, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 722 (1943); 77, 354 (1944)
51) K. Bernhauer, K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. 525, 43 (1936)
52) K. Bernhauer, E. Woldan, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 249, 199 (1932)
53) K. Bernhauer, G. Neubauer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 251, 173 (1932)
54) K. Bernhauer, K. Irrgang, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 254, 199 (1932)
55) K. Bernhauer, R. Drobnik, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 266, 197 (1933)
56) C.F.H. Allen, W.C. Balls, D.M. Young, Canad. J. Chem. 1, 169 (1933); C. 1934, I, 1479

57) W. Langenbeck, O. Gödde, L. Weschki, R. Schaller, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 232 (1942)
58) O. Wichterle, Coll. Trav. chim. Tschécosl. 10, 497 (1938); C. 1939, II, 1466
59) G. Meier, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 108 (1944)
60) A. Wacker, E. P. 493 196 v. 28. 4. 1938; C. 1939, I, 796
61) W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950)
62) H.J. Gunst, M. Tobkes, E.I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 76, 3595 (1954)
63) J.M. Lamberti, T.W. Reynolds, H.H. Channan, NACA Tech. Note No. 1163, 8 (1946); C. A. 41, 2009 (1947)
64) T.W. Reynolds et al. Ind. Eng. Chem. 40, 1751 (1948)
65) H.L. Holmes, K.Alcock, D.G. Demianiw, J.W. Robinson, C.E.S. Rooney, F.A. Sundberg, Canad. J. Research 26B, 248 (1948)
66) O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 85 (1929); C. 1942, I, 1811; C. 1944, I, 679; C. 1944, I, 184
67) R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. soc. chim. France 1954 , 672
68) C.W. Smith, D.G. Norton , S.A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. 73, 5267 (1951)
69) C.W. Smith, D.G. Norton, S.A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. 73, 5270 (1951)
70) O. Nicodemus, H. Vollmann, F. Schloffer, Dtsch. Reichs-Pat. 715 201
71) K. Alder, H. Offermanns, E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 920, 926 (1941)
72) K. Alder, E. Rüden, Ber. dtsch chem. Ges. 74, 905 (1941)
73) S.M. Scherlin et al. C. 1939, I 1969
74) K.F. Lutz, J. org. Chem. 28, 912 (1963)
75) Ch. Grundmann, Chem. Ber. 81, 513 (1948)
76) J. Wiemann, L. Matineau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 241, 801 (1955)
77) Ch. Grundmann, I. Löw, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 256, 905 (1933)
78) H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 227 (1944)
79) A. Wacker, E. P. 493 196 v. 28. 4. 1938; C. 1939, I 796
80) F.G. Fischer, K. Hultsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1726 (1935
81) P. Y. Blanc, A. Perret, F. Teppa, Helv.chim.Acta 47,725 (1964)
82) J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fuji, Makromolekulare Chem. 44-46, 398 (1961)

83) W.A. Holmes-Walker, K.E. Weal, J. chem. Soc. (London) 1955, 229
N. Field, J. Polymer Sci. 47, 517 (1961); J.L.Lang, W.A. Pavelich, H.D. Clarey, Preprints, Division of Polmer Chemistry, Chicago Meeting, Sept. 1961, p. 36
84) J.N. Koral, Makromolekulare Chem. 62, 148 (1963)
85) R.C. Schulz, Kunststoffe 47, 303 (1957)
86) R.C. Schulz, H. Fauth, W. Kern, Makromolekulare Chem. 20, 161 (1956); 21, 227 (1956)
87) D.M. Smith, W.M.D. Bryant, J. Amer. chem. Soc. 57, 61, 841 (19
88) H.G. Viehe, Chem. Ber. 97, 598, 602 (1964)
89) I.N. Nazarov, J. Nazarova, I.V. Torgov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 122, 82 (1958); C. A. 52, 1 123 g (1958)
90) I.N. Nazarov, Z.A. Krasnaya, Otdel. Khim. Nauk. 238
C. A. 52, 12 792 gh (1958)
91) I.N. Nazarov, L.A. Kazitsyna, J. Zaretskaya, Zhur. Obschei. Khim. 27, 606 (1957); C.A. 51, 16 383 g (1957)
92) G. Hesse, Z. analyt. Chem. 211, 5 (1965)
93) H. Meerwein, Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 (1929)
94) R. Hatz, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1963
95) W. Trenk, Chemiker-Ztg. 87, 365 (1963)
96) Houben-Weyl, Bd. 2, Analytische Methoden, p. 479
97) R. Blout et al., J. Amer. chem. Soc. 70, 194 (1948)
98) A. Treibs, Angew. Chem. 60, 292 (1948)
99) O. Schwarzkopf et al. Helv. chim. Acta 32, 443 (1949)
00) J.E. Fernandez, T.W.G. Solomons, Chem. Reviews 1962, 485
101) G.I. Poos, G. E. Arth, R.E. Beyler, C. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc. 75, 422, 427 (1953)
102) W. E. Conrad et al.,J. org. Chem. 26, 3571 (1961)
103) M. Maurer, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1962
104) E. Bergmann, S. Pinchas, Rec. trav. chim. Pays-Bas 71, 443 (19
105) H. Vogt, Dissertation Univ. Hamburg 1964
106) K. Grob, Helv. chim. Acta 48, 1362 (1965)
107) K. Alder, M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 565, 148, (1949
K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, Liebigs A. Ch. 564, 79 (194
108) J. Sauer, Angew. Chem. 78, 234 (1966)
109) K.K. Georgieff, A. Dupré, Ca.J.Chem. 38,1070 (1960);C.A. 55,3
110) J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964)
111) M. Keeney, Analytic. Chem. 29, 1489 (1957)

Lebenslauf

Am 7. Dezember 1937 wurde ich, Helmut Waldmann, zu Halle/Saale als fünftes Kind des damaligen Obermeisters Karl Waldmann und seiner Ehefrau Martha, geb. Schildknecht, geboren.

Meine ersten Kindheitsjahre verlebte ich in Halberstadt am Harz, wo ich im Herbst 1943 in die Volksschule eintrat. Im Oktober 1945 übersiedelten meine Eltern nach Fürth/Bay., wo ich die Volksschule weiter besuchte. Im September 1948 trat ich in die dortige Oberrealschule ein, an der ich im Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Seit dem WS 1957/58 studiere ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Chemie. Am 5. Juli 1960 legte ich das Diplomchemiker-Vorexamen ab und unterzog mich am 1. August 1963 der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Im November 1963 begann ich mit der praktischen Durchführung vorliegender Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Hesse.

Spardorf/Kreis Erlangen, den 6. April 1966

Offsetdruck + Fotodruck

– J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –